

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON MONO- UND POLYCHROMATEN (VI) AUS ORGANISCHEN SOLVENTIEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner Behr

aus Berlin

D 188

1971

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON MONO- UND POLYCHROMATEN (VI) AUS ORGANISCHEN SOLVENTIEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner Behr

aus Berlin

D 188



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

2. Gutachter: Prof. Dr. K. F. Jahr

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1971

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Problemstellung	1
II	Die Ausgangsverbindung	2
	a) In organischen Lösungsmitteln lösliche Chrom(VI)- verbindungen	2
	b) Monochrom(VI)säureester	3
	c) Polychrom(VI)säureester	6
III	Vorversuche	10
	Darstellung von Salzen durch Hydrolyse des Mono- chrom(VI)säureesters in Aceton- CCl_4 -Gemischen durch Umsetzen mit:	
	a) tert-Butylamin	14
	b) Pyridin	15
	c) Pyridiniumdichromat(VI)	16
IV	Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels	17
	a) Reinigung der verwendeten Lösungsmittel	20
	b) Aufarbeitung der verwendeten Lösungsmittel	21
V	Die Basen	22
	a) Beständigkeit der Basen gegen starke Oxydations- mittel	23
	b) Chromate(VI) mit heterocyclischen Basen	25
VI	Die direkte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester mit Basen	26
A	Hydrolyse des Monochrom(VI)säure-di-tert-butyl- esters	26
A 1	Hydrolyse mit Pyridin	27
A 2	Hydrolyse mit tert-Butylamin	30
B	Hydrolyse des Dichrom(VI)säure-di-tert-butyl- esters	27
	a) Bei Vorlage von tert-Butylamin	37
	b) Bei Vorlage von Dichrom(VI)säureester mit tert-Butylamin	38

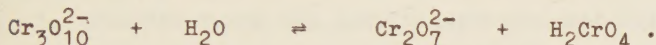
c)	Bei Vorlage von Pyridin	40
C	Hydrolyse des Trichrom(VI)säure-di-tert-butyl- esters	41
a)	Bei Vorlage von tert-Butylamin im Überschuß	41
b)	Bei Vorlage von tert-Butylamin im Unterschuß	42
c)	Bei Vorlage von tert-Butylamin bei großem Esterüberschuß	43
d)	Bei Vorlage von Trichrom(VI)säureester mit über- schüssigem tert-Butylamin	44
e)	Bei Vorlage des Trichrom(VI)säureesters mit geringen Mengen tert-Butylamin	46
f)	Bei Vorlage von Pyridin	47
D	Vorschriften für die Synthese von Chromaten(VI) in Nitrobenzol	49
a)	Pyridiniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säure- ester	49
b)	Pyridiniumtrichromat(VI) aus Monochrom(VI)säure- ester	50
c)	tert-Butylammoniummonochromat(VI) aus Mono- chrom(VI)säureester	50
d)	tert-Butylammoniumdichromat(VI) aus Mono- chrom(VI)säureester	51
e)	Acridiniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säure- ester	52
f)	Chinoliniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säure- ester	52
g)	Acridiniumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester	53
h)	Pyridiniumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester	54
i)	Chinoliniumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säure- ester	54
j)	Pyrazoliumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester	55

VII	Indirekte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester in Gegenwart von Chromaten(VI)	56
A	In Nitrobenzol unlösliche Chromate(VI)	56
B	Wenig lösliche Chromate(VI)	57
B 1	Hydrolyse in Gegenwart von tert-Butylammonium- monochromat(VI)	58
a)	Darstellung von tert-Butylammoniumdichromat(VI)	58
b)	Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)	59
B 2	Hydrolyse von Monochrom(VI)säureester in Gegenwart von Dichromaten(VI)	59
a)	Darstellung von Tetramethylammoniumtrichromat(VI)	59
b)	Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)	60
c)	Darstellung von Acridiniumtrichromat(VI)	61
d)	Darstellung von Pyridiniumtrichromat(VI)	62
e)	Darstellung von Chinoliniumtrichromat(VI)	63
f)	Versuch der Darstellung von Pyrazolium- trichromat(VI)	64
B 3	Hydrolyse von Dichrom(VI)säureester in Gegenwart von Dichromaten(VI)	64
a)	Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)	64
b)	Darstellung von Pyridiniumtrichromat(VI)	65
B 4	Hydrolyse von Trichrom(VI)säureester in Gegenwart von Dichromaten(VI)	66
a)	Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)	66
b)	Versuch der Darstellung von Pyridinium- trichromat(VI)	67
B 5	Hydrolyse in Gegenwart von Trichromaten(VI)	67
C	In Nitrobenzol gut lösliche Chromate(VI)	68
C 1	Versuch der Darstellung des Tetra-n-butyl- ammoniumtrichromates(VI)	68
C 2	Darstellung von Tetra-n-butylammonium- tetrachromat(VI)	68

[illegible]

I. Einleitung und Problemstellung

Die Darstellung von Polychromaten(VI) mit verschiedenen anorganischen und organischen Kationen wurde in den letzten beiden Jahrhunderten sehr oft untersucht [1]. Alle Darstellungen hatten gemeinsam, daß sie in wässrigem Medium durchgeführt wurden. Man kann jedoch nur Dichromate(VI), $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7$, unzersetzt aus Wasser umkristallisieren. Trichromate(VI), $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, und Tetrachromate(VI), $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, setzen sich mit Wasser um, z. B:



Zu ihrer Darstellung muß man daher erhebliche Überschüsse von Chrom(VI)säureanhydrid, CrO_3 , zugeben oder durch Säurezugabe eine große Acidifikation erreichen. Auf diesen beiden Prinzipien beruhen alle Darstellungsmethoden für Tri- und Tetrachromate(VI).

Gesichert ist nur die Struktur des Trichromat(VI)ions, im kristallinen Zustand durch eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ [2] und in Lösung durch Laser-Raman-Spektroskopie von konzentrierten wässrigen CrO_3 -Lösungen [3]. Die Struktur und die Existenz des Tetrachromates(VI) ist weiterhin umstritten.

Polychromate(VI) höherer Kettenlänge konnten nicht in Substanz erhalten werden, obwohl weitere Kondensationsprodukte auf dem Weg zum polymeren CrO_3 denkbar sind, z. B: Verbindungen des Typs $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_5\text{O}_{16}$ usw. Die Ursache dafür ist die begrenzte, wenn auch sehr hohe Löslichkeit von CrO_3 in Wasser. Bevor das Löslichkeitsprodukt eines sich im Gleichgewicht befindlichen Pentachromates(VI) erreicht wird, wird das Löslichkeitsprodukt des CrO_3 überschritten.

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß Wasser ein sehr ungeeignetes Lösungsmittel ist, um Polychromate(VI) darzustellen, da es als Reaktionspartner der Kondensation entgegenwirkt. Organische Lösungsmittel wurden bisher zur Darstellung von Polychromaten(VI) nicht herangezogen, vermutlich wegen der großen Oxydationswirkung der Chrom(VI)-Verbindungen.

Eine sinnvolle Darstellungsmethode von Polychromaten(VI) in organischem Medium setzt eine geeignete Ausgangsverbindung, ein geeignetes Lösungsmittel und geeignete Basen voraus. Die Ausgangsverbindung muß eine haltbare auf Vorrat herstellbare im organischen Medium lösliche Chrom(VI)-Verbindung sein. Von dem Lösungsmittel und den Basen ist nur bekannt, daß sie gegen Chrom(VI)-Verbindungen stabil sein müssen. In dieser Arbeit soll nach Klärung der drei Voraussetzungen versucht werden, Methoden zur Darstellung von Mono- und Polychromaten(VI) in organischem Medium zu finden.

II. Die Ausgangsverbindung

IIa) In organischen Lösungsmitteln lösliche Chrom(VI)-Verbindungen

Voraussetzung für die Darstellung von Polychromaten(VI) in organischen Lösungsmitteln ist eine in diesen Medien lösliche und möglichst stabile [s. o.] Chrom(VI)-Verbindung.

CrO_3 selbst ist nur in wenigen stark polaren Lösungsmitteln, z. B: Ketonen, löslich. Die Lösungen zersetzen sich jedoch stark. In unpolaren und nicht oxydierbaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4 , löst sich CrO_3 nicht, wohl aber Chromylhalogenide [1], Chromylacetat [4] und Monochrom(VI)säureester [5]. Diese Verbindungen sind in der Literatur alle als lichtempfindlich beschrieben worden, so daß bei der Verwendung in dieser Hinsicht Schwierigkeiten auftreten. Bei der Solvolyse in Gegenwart von organischen Kationen entsteht bei den Monochrom(VI)säureestern als Nebenprodukt der betreffende im organischen Medium lösliche Alkohol, während bei der Solvolyse der Chromylverbindungen auch Halogenide bzw Azetate entstehen, die möglicherweise zusammen mit dem Chromat(VI) ausfallen. Für eine Darstellung von Polychromaten(VI) erscheinen daher die Chrom(VI)säureester am besten geeignet.

I Ib) Monochrom(VI)säureester

Seit Beckmann [6] mit Menthol den ersten Chrom(VI)säureester herstellte, sind die Synthesen und die Reaktionen der Ester oft untersucht worden. Verwendet werden sie vor allem als Oxydationsmittel bei organischen Synthesen, als Korrosionsinhibitoren und als Polymerisationskatalysatoren von Olefinen.

Zur Darstellung von Monochrom(VI)säureestern werden drei Verfahren angewendet:

1. Die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Silberchromat(VI) [7]
2. Die Umsetzung von Chromylhalogeniden mit Alkoholen in Gegenwart von Silbersalzen [8]
3. Die direkte Umsetzung von Alkoholen mit CrO_3 [5]

Die Darstellung erfolgt gewöhnlich in oder in Gegenwart von inertem Lösungsmittel wie Petroläther, Benzol oder CCl_4 . Das Lösungsmittel wird dann abgezogen und der Ester eventuell noch umkristallisiert.

Nur einige Chrom(VI)säureester alicyclischer Terpenalkohole sind stabil. Die übrigen Chrom(VI)säureester sind lichtempfindlich und zersetzen sich mehr oder weniger schnell. Ester primärer und sekundärer Alkohole sind nicht in Substanz darzustellen, aber auch Ester tertiärer Alkohole sind nicht unbegrenzt haltbar. Der Monochrom(VI)säure-di-tert-butylester wird z. B. als bei -60°C im Dunkeln stabile Substanz beschrieben [8].

In der vorliegenden Arbeit soll die Problematik der Esterdarstellung, Reinigung und Aufbewahrung umgangen werden, in dem nur Esterlösungen hergestellt werden. Als Alkohol wurde tert-Butanol verwendet. Die Esterlösungen wurden nach der Methode der direkten Veresterung von CrO_3 mit dem Alkohol in einer ca 0,5 m Konzentration hergestellt. Da freier Alkohol die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflusst [9], wurde mit CrO_3 -Überschuß gearbeitet, um nicht unbekannte Alkoholkonzentrationen in der Lösung zu haben. Der CrO_3 -Überschuß

wurde so gewählt, daß das bei der Veresterung entstandene Wasser CrO_3 -gesättigt war. Außerdem wurde noch kurz mit CrO_3 nachverestert.

135 ml tert-Butanol (1,06 Mol) wurden mit CCl_4 auf 1250 ml verdünnt. In diese Lösung wurden schrittweise unter heftigem Rühren unter Eiskühlung 81 g CrO_3 (0,81 Mol) eingetragen. Die entstandene wässrige CrO_3 -Schicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Danach wurden noch 5 g CrO_3 zugegeben, und nach Abtrennen von geringen Wasserresten die organische Phase mit Calciumchlorid kurzfristig getrocknet.

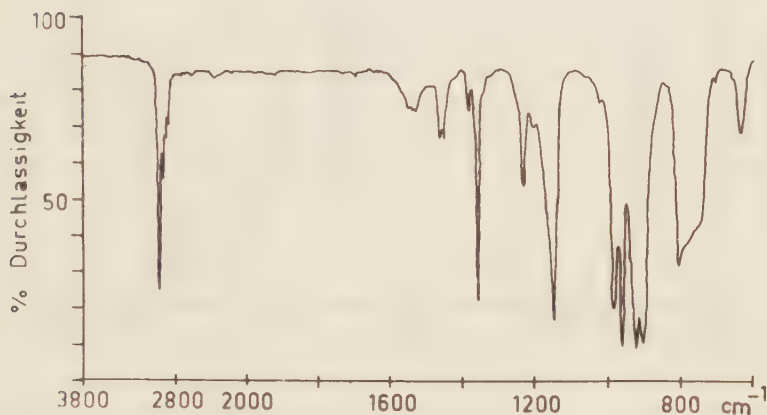
Eine derartig dargestellte Lösung blieb nur 15 - 30 min bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank klar. Dann erfolgte Eintrittung und später Ausscheidung eines schon in der Literatur erwähnten braunen Zersetzungsproduktes [8]. Aus der Beobachtung heraus, daß eine benzolische Esterlösung, durch die kurzfristig gasförmiges Ammoniak durchgeleitet wurde, nach Absaugen des entdandenen Niederschlages stabiler war, als unbehandelte Chrom(VI)säureesterlösung, wurde geschlossen, daß der in Lösung befindliche Chrom(VI)säureester nicht einheitlich war.

Es wurden mit der Lösung in CCl_4 chromatographische Trennversuche an Aluminiumoxid-Säulen (Merck: Al_2O_3 standardisiert zur chromatographischen Adsorptionsanalyse nach Brockmann) unternommen. Man erkannte deutlich zwei, möglicherweise drei Phasen. Die dritte, am dunkelsten gefärbte, Phase bestand wahrscheinlich aus sich absetzenden Zersetzungsprodukten. Die Phasen waren unterschiedlich lichtempfindlich.

Es handelt sich jedoch nicht um eine reine Chromatographie, denn es erfolgt eine Erwärmung des Aluminiumoxids an der Substanzfront. Auch lassen sich Teile der Substanz nicht eluieren, denn das Al_2O_3 bleibt gelb gefärbt. Die zweite, wesentlich langsamer laufende, Substanz kann überhaupt nicht eluiert werden. Nach der restlosen Entfernung dieser zweiten Substanz durch mehrmaliges Laufen über stets neu gefüllte Säulen, erhält man eine Esterlösung in CCl_4 , die im Kühlschrank bei 0°C über sechs Monate ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden kann.

Die Konzentration der so erhaltenen Lösungen schwankte zwischen 0,45 m und 0,6 m. Die Lösungen wurden zum Teil noch mit CCl_4 verdünnt. Unverestertes tert-Butanol war nicht in der Lösung, die OH-Schwingung bei 3380 cm^{-1} war im IR-Spektrum vollständig verschwunden, siehe Abb. 1

Abb. 1: IR-Spektrum der 0,45 m Monochrom(VI)säure-di-tert-butylesterlösung in CCl_4 0,05 mm gegen CCl_4 kapillar in NaCl



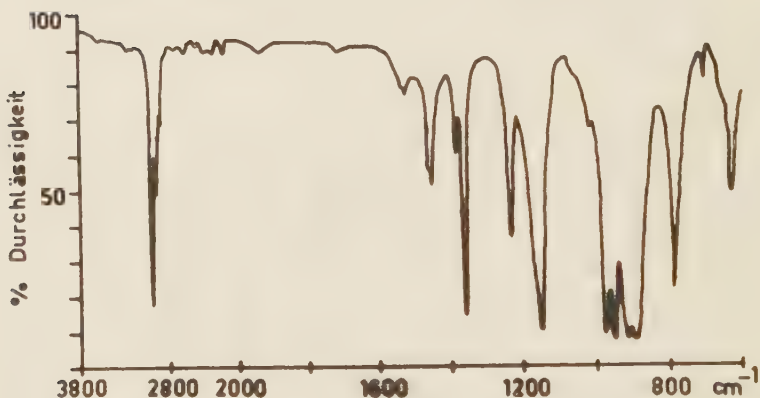
Charakteristisch für das Spektrum des Monochrom(VI)säureesters sind die vier Banden bei 988 cm^{-1} , 964 cm^{-1} , 925 cm^{-1} und 905 cm^{-1} , die in tert-Butanol nicht auftreten, wenn man nicht eine Aufspaltung bzw Verschiebung der CH_3 -Schwingung bei 914 cm^{-1} [10] in die Schwingungen bei 925 cm^{-1} und 905 cm^{-1} annimmt.

An Hand der Abb. 1 erkennt man, daß die Kompensation des Lösungsmittels Schwierigkeiten bereitet. Da im Bereich $600 - 1000\text{ cm}^{-1}$ Eigenschwingungen des Lösungsmittels CCl_4 vorliegen wurde in einer Gefiértrocknungsapparatur bei einer Probe das Lösungsmittel abgezogen.

Der Monochrom(VI)säure-di-tert-butylester ist eine hellrote Flüssigkeit, F.P. 0° C (gef.: 43,3 % CrO_3 , ber.: 43,45 %).

Im Kühlschrank bei 0° C ist er mehrere Stunden ohne Zersetzung haltbar. Sein IR-Spektrum zeigt Abb. 2.

Abb. 2: IR-Spektrum des Monochrom(VI)säure-di-tert-butylesters kapillar gegen NaCl-Block.



IIc) Polychrom(VI)säureester

Zu klären war jetzt, welche viel reaktionsfähigere und lichtempfindlichere zweite und möglicherweise dritte Substanz bei der Darstellung der Esterlösung entstanden war und dann über die Al_2O_3 -Säule entfernt wurde. Vermuten konnte man einen Halbester der Monochrom(VI)säure oder einen Polychrom(VI)-säureester. Schon Wienhaus hatte in verdünnter wässriger Lösung eine sofortige teilweise Veresterung der Monochrom(VI)-säure mit Alkoholen beobachtet [5]. Es kann sich dabei nur um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Monochrom(VI)säure, Alkohol und Ester handeln, wobei also auch die Verseifung der Ester sehr leicht möglich sein muß, wovon man sich leicht überzeugen kann, in dem man zu einer Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 Wasser gibt und kurzfristig schüttelt. In der wässrigen Lösung kann man sofort Cr(VI) nachweisen. Der

Monochrom(VI)säure-di-tert-butylester scheint für diese Reaktion besonders prädestiniert zu sein, weil sich sowohl tert-Butanol als auch der Ester in Wasser lösen [8]. Wenn man bedenkt, daß in einer konzentrierten Lösung von CrO_3 in Wasser nicht nur Monochrom(VI)säure, sondern auch Polychrom(VI)-säuren vorliegen, muß sich in einer Gleichgewichtsreaktion durch Umesterung auch Polychrom(VI)säureester bilden, wenn man zu einer Monochrom(VI)säureesterlösung eine konzentrierte wässrige CrO_3 -Lösung oder Wasser und festes CrO_3 zufügt.

Zu 100 ml einer tert-butanolfreien 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 wurde 1 ml Wasser zugefügt und unter heftigem Rühren so lange in kleinen Mengen festes CrO_3 zugegeben, bis sich der Bodenkörper gerade nicht mehr in der wässrigen Phase löste. Es konnten insgesamt 10,7 g CrO_3 zugefügt werden.

Die Löslichkeit von CrO_3 in 100 g Wasser beträgt bei 20° C 168 g [11]. Wenn man die Masse von 1 g mit der eines ml gleichsetzt, hätten sich in Wasser nur 1,68 g CrO_3 lösen dürfen. Es haben sich 9,02 g zuviel gelöst. Das ist innerhalb der Fehlergrenze die doppelte Molarität der Esterlösung, denn beim Molekulargewicht des CrO_3 gleich 100 enthalten 100 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung 4,5 g CrO_3 . Daher muß man auf diese Weise Polychrom(VI)säureesterlösungen darstellen können, wahrscheinlich Dichrom(VI)säureesterlösungen und Trichrom(VI)säureesterlösungen.

Eine Reindarstellung der sich in Lösung befindlichen Substanzen, etwa wie beim Monochrom(VI)säureester durch Chromatographie an Al_2O_3 - oder SiO_2 -Säulen, schlug fehl. Die Lösungen reagieren sehr heftig unter starker Erwärmung mit Al_2O_3 , was bei hochkonzentrierten Trichrom(VI)säureesterlösungen (>2 m) zur Entzündung der Esterlösung in CCl_4 (!) führen kann.

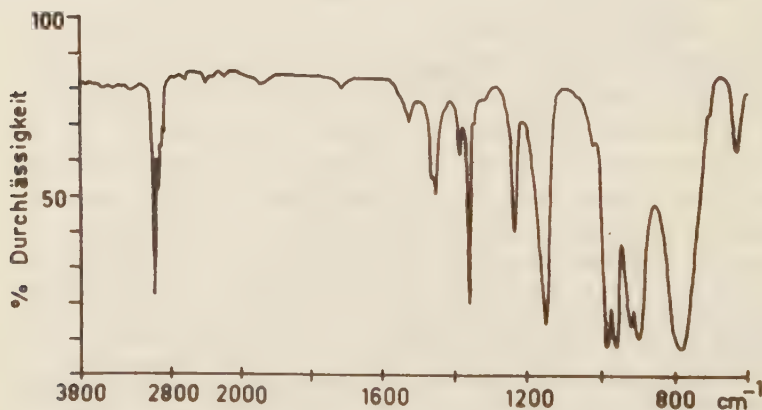
Derartige Lösungen von Polychrom(VI)säureestern sind nur kurzfristig bei Zimmertemperatur oder im Kühlschrank haltbar, ca 15 bis 30 min. Lichteinfall und Temperaturerhöhung beschleunigen die Zersetzung.

Zur Klärung der Konstitution dieser Polychrom(VI)säureester wurden zwei Esterlösungen hergestellt.

a: Ein Ansatz für einen Dichrom(VI)säureester

100 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung wurden mit 1 ml Wasser versetzt und unter starkem Rühren 5,00 g CrO_3 zugefügt. In der Gefriertrocknungsapparatur wurde nach Abfiltrieren der wässrigen Phase das Lösungsmittel CCl_4 abgezogen. Man erhält dabei eine rote ölige Substanz, die bei -20°C noch nicht erstarrt und sich sehr leicht zersetzt. Gefunden wurden 58,8 % CrO_3 im Vergleich zur Theorie von 60,57 % für den Dichrom(VI)säureester. IR-Diagramm siehe Abb. 3.

Abb. 3: IR-Spektrum des Dichrom(VI)säure-di-tert-butylesters kapillar gegen NaCl-Block



Der etwas zu geringe Gehalt an CrO_3 ist entweder auf Restlösungsmittel oder Zersetzung der Substanz oder ungenügenden CrO_3 -Überschuß bei der Darstellung der Lösung zurückzuführen.

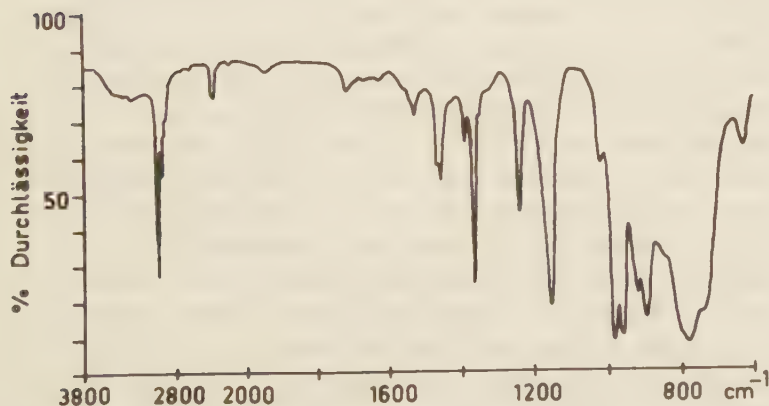
Das IR-Spektrum unterscheidet sich von dem des Monochrom(VI)säureesters durch eine starke Bande bei 786 cm^{-1} , wahrscheinlich die gegenüber dem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verschobene Schwingung $\nu_{\text{as}} \text{Cr-O-Cr}$ von 770 cm^{-1} . Die vier charakteristischen Linien

des Monochrom(VI)säureesters sind in der Intensität etwas von denen des Dichrom(VI)säureesters verschieden, treten aber auch beim Dichrom(VI)säureester auf (990 cm^{-1} , 963 cm^{-1} , 924 cm^{-1} , 900 cm^{-1}), was auf ähnliche Bindungsverhältnisse zwischen Alkohol und Cr(VI) schließen läßt. Eine freie OH-Schwingung fehlt, so daß bei der Substanz ein Halbester der Monochrom(VI)säure auszuschließen ist.

b: Ein Ansatz für den Trichrom(VI)säureester

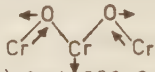
Der Ansatz für den Dichrom(VI)säureester wird nur insofern verändert, daß $10,68\text{ g CrO}_3$ zugesetzt werden. Die nach Abfiltrieren der wässrigen Phase erhaltene Lösung zersetzt sich schnell. Durch Gefriertrocknung kann das Lösungsmittel abgezogen werden. Man erhält ein dunkelrotes viskoses Öl, das bei -20°C nicht erstarrt und sich schnell braun färbt. Der gefundene CrO_3 -Gehalt von $66,7\%$ liegt deutlich unter dem theoretischen für den Trichrom(VI)säure-di-tert-butylester von $69,7\%$ CrO_3 . Der Grund ist wahrscheinlich die schnelle Zersetzung des Esters.

Abb. 4: IR-Spektrum des Trichrom(VI)säure-di-tert-butylesters kapillar gegen NaCl-Block



Im IR-Spektrum (Abb. 4) treten zusätzlich zu der breiten Bande bei 786 cm^{-1} des Dichrom(VI)säureesters Banden bei 747 cm^{-1} und bei 849 cm^{-1} auf.

Bei der Bande um 850 cm^{-1} handelt es sich wahrscheinlich um die um einige Wellenzahlen verschobene Schwingung



die bei Trichromaten(VI) bei $820\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird [12].

Die vier charakteristischen Linien des Monochrom(VI)säureesters treten auch im Trichrom(VI)säureester (990 cm^{-1} , 965 cm^{-1} , 925 cm^{-1} , 900 cm^{-1}) mit Intensitätsverschiebungen auf. Der Alkohol muß auch hier genau wie beim Monochrom(VI)säureester gebunden sein.

Die in dieser Arbeit für die Hydrolyse verwendeten Polychrom(VI)säureester wurden so angesetzt, daß das zugesetzte Wasser (1 ml pro 100 ml Monochrom(VI)säureesterlösung) mit CrO_3 durch den entsprechenden Überschuß gesättigt war.

III. Vorversuche

Bei der Umsetzung von Chrom(VI)säure-2,4-dimethylhexyl(4)-ester mit Natriummethylat war unter anderem Natriummonochromat(VI) [8] entstanden. Außerdem wurde in der Literatur [9] erwähnt, daß eine $0,001\text{ m}$ Lösung des Monochrom(VI)säureesters in Benzol in Gegenwart von $0,001\text{ m}$ benzolischer Pyridinlösung mit $0,005\text{ m}$ benzolischer Wasserlösung sehr schnell hydrolysiert, wobei die Hydrolyse durch Pyridin katalysiert wird. Als Hydrolyseprodukt war ein gelbes Pyridiniumhydrogenchromat(VI), PyH_2CrO_4 , erhalten worden. Alle eigenen Versuche diese Substanz bei höheren Ester-, Wasser- und Pyridinkonzentrationen aus Benzol darzustellen, scheiterten. Es entsteht zwar ein gelbes Hydrolyseprodukt, jedoch handelt es sich um Pyridiniumdichromat(VI), $(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Benzol ist ein wenig geeignetes Lösungsmittel für die Darstellung von Chromaten(VI) aus organischem Medium, weil es nur wenig Wasser löst. Eine gesättigte Lösung enthält bei 20° C $0,0573\%$ H_2O [13], d.h. $0,028\text{ Mol H}_2\text{O/l}$. Wenn man

10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung zu Monochrom(VI)-säure hydrolysieren will, braucht man gemäß



350 ml wassergesättigtes Benzol. Bei CCl_4 liegen die Verhältnisse noch ungünstiger.

Für die Darstellung von Chromaten(VI) braucht man also ein anderes gegen Oxydationsmittel sehr beständiges Lösungsmittel, welches mehr Wasser aufnehmen kann. Ein solches Lösungsmittel scheint Aceton zu sein, denn es wurde schon bei der Esterdarstellung zum Umkristallisieren benutzt [14, 15].

Mit den in CCl_4 gelösten Basen Pyridin und tert-Butylamin, Monochrom(VI)säureesterlösungen in CCl_4 und in Aceton gelöstem Wasser soll geklärt werden:

- a) Ob außer Mono- und Dichromat(VI) weitere Polychromate(VI) durch Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters erhältlich sind.
- b) Welche Probleme bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters auftreten.
- c) Nach welchen Methoden man Polychromate(VI) aus organischem Lösungsmittel darstellen kann.
- d) Ob Aceton ein geeignetes Lösungsmittel für die Darstellung von Polychromaten(VI) ist.

Zur Klärung der Frage a) diene folgender Versuch: Bei Raumtemperatur wurden konstanten Mengen an Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 konstante Mengen an Wasserlösung in Aceton und wechselnde Mengen Pyridinlösung (Verhältnis Pyridin: Monochrom(VI)säureester von 2 : 1,32 bis 2 : 8) unter heftigem Rühren zugegeben. Die entstandenen Substanzen wurden nach 10 min über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit 20 ml CCl_4 gewaschen. Nach Trocknen im Exsiccator wurde das Verhältnis Baseoxid : Chrom(VI)oxid bestimmt, siehe Kapitel X, Tabelle 1.

Bei Ansätzen mit den Verhältnissen Pyridin : Monochrom(VI)säureester von 2 : 1,32 bis 2 : 5,72 entstand ein Pyridiniumdichromat(VI), was auch durch ein IR-Spektrum der Substanz des Ansatzes 2 : 2,86 bestätigt wurde. Bei Ansätzen mit

größerem Monochrom(VI)säureesterüberschuß fiel ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen aus, wahrscheinlich Pyridiniumdichromat(VI) und Pyridiniumtrichromat(VI), möglicherweise mit Esterresten und Zersetzungsprodukten. Alle dargestellten Substanzen waren lichtempfindlich.

Der Versuch beweist, daß bei der Hydrolyse von Monochrom(VI)säureester mit Pyridin in Aceton- CCl_4 -Gemischen außer Dichromat(VI) noch ein weiteres Polychromat(VI) entsteht, allerdings erst bei sehr großem Baseunterschluß.

Zur Klärung der Frage b) wurden weitere Versuche unternommen. Zunächst wurde geklärt, ob die Hydrolysegeschwindigkeit einen Einfluß auf das Hydrolyseprodukt hat. Die Hydrolysegeschwindigkeit läßt sich durch Zugabe von tert-Butanol vermindern [9]. Bei Raumtemperatur (23°) wurden konstanten Mengen an Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 konstante Mengen an Wasser und tert-Butanol (in Aceton gelöst) und wechselnde Mengen Pyridinlösung in CCl_4 zugegeben. Das Verhältnis Pyridin : Monochrom(VI)säureester wurde von 2 : 1 bis 2 : 40 variiert. Die Ansätze vom Verhältnis 2 : 1 bis 2 : 6,67 wurden 4 h, die der Verhältnisse 2 : 8 bis 2 : 20 6 h stehen gelassen. Beim Ansatz vom Verhältnis 2 : 40 fiel erst nach 12 h eine geringfügige nicht analysierbare Substanzmenge aus. Die Substanzen wurden nach dem Absaugen über G4g-Glasfritten und Waschen mit CCl_4 mehrere Stunden im Exsiccator im Vakuum getrocknet und danach analysiert, siehe Kapitel X, Tabelle 2.

Die Ergebnisse des Versuches zeigen deutlich, daß die Reaktionszeit zu lang war, bzw daß Aceton nicht beständig genug ist, um als Lösungsmittel zu dienen, denn bei den Ansätzen Pyridin : Monochrom(VI)säureester gleich 2 : 6,67 bis 2 : 40 treten in verstärktem Maße Zersetzungsprodukte auf. Alle diese Substanzen enthalten niedere Chromoxide. In wässrigem Ammoniak lösen sie sich mit roter Farbe und nach kurzem Kochen flockt $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus. Interessant ist, daß bei diesem Versuch kein Trichromat(VI) entstanden ist. Die IR-Spektren von Proben mit den Ansätzen Pyridin : Monochrom(VI)säureester gleich 2 : 1, 2 : 5 und 2 : 5,72 zeigen das Spektrum des Pyridiniumdichromates(VI).

Zur Untersuchung der Frage b) wurde jetzt in weiteren Versuchen unter Gleichhaltung aller anderen Bedingungen jeweils eine variiert, um Aufschlüsse zu erhalten, wie man auf die Hydrolyse des Esters Einfluß nehmen kann. Als Variable kommen in Frage: die Wasserkonzentration, das Verhältnis Aceton : CCl_4 , die Reaktionstemperatur und Änderungen in der Reihenfolge des Zusammengebens von Ester, Wasser und Basen. Geklärt war bereits, daß es nicht möglich sein wird, die Reaktionszeit über einen breiten Bereich zu variieren, weil die Hydrolyse sehr schnell verläuft, und Aceton durch den Ester oxydativ angegriffen wird, so daß nach Stunden Zersetzungsprodukte ausfallen. Als Reaktionszeit wurde in den nächsten Versuchen daher 30 min gewählt. Es wurden konstante Mengen Monochrom(VI)säureesterlösung mit konstanten Mengen wässriger Acetonlösung und mit wechselnden Mengen Pyridinlösung in CCl_4 umgesetzt. Den Lösungen wurde stets CCl_4 bis zum konstanten Verhältnis Aceton : CCl_4 zugesetzt. Zunächst wurde mit verschiedenen Wasserkonzentrationen gearbeitet. Dann wurden die Lösungsmittelverhältnisse bei einer bestimmten Wasserkonzentration durch Zusatz von Aceton verändert. Unter gleichen Bedingungen wurde dann die Reaktionstemperatur variiert. Schließlich wurden die Reaktionsbedingungen eines Versuches dadurch verändert, daß nach Zusatz der Wasserlösung nicht sofort Pyridinlösung zugegeben wurde, sondern erst nach 5 min, bzw. daß die Wasserlösung erst nach der Pyridinzugabe erfolgte. Die Substanzen wurden jeweils nach 30 min abgesaugt, mit CCl_4 gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Analysenergebnisse siehe Kapitel X, Tabellen 3, 4, 5 und 6.

Schließlich wurde noch der Einfluß geprüft, den der Pk-Wert der Base hervorruft, indem anstelle von Pyridin tert-Butylamin als Base verwendet wurde. Analysenergebnisse siehe Kapitel X, Tabelle 7.

Die Auswertung dieser Hydrolysevorversuche des Monochrom(VI)säureesters zeigt: Charakteristisch ist das Auftreten mehrerer Chromate(VI). Niedriger Pk-Wert begünstigt die Bildung von Monochromaten(VI), Baseunterschuß die von Polychromaten(VI). Während mit tert-Butylamin je nach Verhältnis Amin : Monochrom(VI)säureester Mono- und Dichromate(VI) entstehen, bilden

sich in Gegenwart von Pyridin je nach Verhältnis Pyridin : Monochrom(VI)säureester Di- und Trichromat(VI).

Die Variation von Wasser, Temperatur und Lösungsmittelverhältnis hat nur geringen Einfluß auf die Zusammensetzung des Hydrolyseproduktes, wohl aber auf seine Reinheit und Ausbeute. Die Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zugabe von Ester, H_2O und Base hat bemerkenswerterweise einen starken Einfluß sowohl auf die Zusammensetzung, Ausbeute und Reinheit der Reaktionsprodukte. Dies hängt damit zusammen, daß die Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters nicht wie in der Literatur [9] beschrieben durch Basen katalysiert, sondern im Gegenteil gehemmt wird. Deshalb sind auch Substanzen, die bei Baseunterschuß gefällt wurden, in ihrer Zusammensetzung nicht reproduzierbar.

Das Pyridiniumtrichromat(VI), welches bei großem Esterüberschuß gefällt wurde, kann nicht durch Zusammentreten von drei Estermolekülen oder drei Monochrom(VI)säuren entstanden sein, weil ein Dreierstoß in Lösung unmöglich ist. Daher muß die Bildung des Pyridiniumtrichromates(VI) über Pyridiniumdichromat(VI) verlaufen. Es sollte daher grundsätzlich möglich sein, durch Zugabe von Monochrom(VI)säureester aus Pyridiniumdichromat(VI) Pyridiniumtrichromat(VI) darzustellen; obwohl eine solche "Kettenverlängerung" bei Esterhydrolysen noch nie beobachtet wurde. Das Ergebnis dieser kinetischen Betrachtung läßt sich tatsächlich experimentell bestätigen.

Im folgenden werden Vorschriften für die Darstellung von tert-Butylammoniummonochromat(VI), Pyridiniumdichromat(VI) und Pyridiniumtrichromat(VI) gegeben.

Darstellung von Salzen durch Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters in Aceton- CCl_4 -Gemischen durch Umsetzen mit:

a) tert-Butylamin

Zu 10 ml 0,45 m Esterlösung in CCl_4 werden bei Raumtemperatur 10 ml 0,9 m Wasserlösung in Aceton und unter heftigem Rühren 10 ml 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 gegeben. Nach 45 min wird das gefällte tert-Butylammoniummonochromat(VI) über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und mit 40 ml CCl_4 gewaschen.

Das hellgelbe, lichtempfindliche Pulver wird ~~zwei~~ Tage im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 950 - 980 mg = 80 - 83 % d. Th.

	% CrO ₃	% Baseoxid	Σ Oxide	Baseoxid : CrO ₃
	37,7	61,8		
	37,5	62,0		
M	37,6	61,9	99,5	1 : 0,99
	37,8	62,0		
	37,8	61,9		
M	37,8	62,0	99,8	1 : 1,00
	37,9	62,0		
	37,8	62,0		
M	37,8	62,0	99,9	1 : 1,00

b) Pyridin

Zu 10 ml 0,44 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ werden bei Raumtemperatur (23° C) 10 ml 0,66 m Wasserlösung in Aceton und 10 ml 0,44 m Pyridinlösung in CCl₄ unter Rühren zugefügt. Nach 45 min wird das Pyridiniumdichromat(VI) über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und mit 40 ml CCl₄ gewaschen. Die gelbe lichtempfindliche Substanz wird im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 440 - 490 mg = 53 - 59 % d. Th.

	% CrO ₃	% Baseoxid	Σ Oxide	Baseoxid : CrO ₃
	53,2	46,4		
	53,2	46,5		
M	53,2	46,5	99,7	1 : 2,02
	53,1	46,3		
	53,1	46,7		
M	53,1	46,5	99,6	1 : 2,01
	53,0	46,8		
	53,2	46,6		
M	53,1	46,7	99,8	1 : 2,00

Die Ausbeute erhöht sich, wenn eine längere Reaktionszeit gewählt wird. Außerdem hängt die Ausbeute von der Art des Zusammengebens ab.

c) Pyridiniumdichromat(VI)

1,725 g Pyridiniumdichromat(VI) werden in 20 ml 0,45 m Wasserlösung in Aceton aufgeschlemmt und nach genau einer Minute 20 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 zugefügt. Nach genau einer weiteren Minute werden der intensiv gerührten, sich in eine dunkelrote und eine hellrote Flüssigkeit entmischenden Lösung 40 ml trockenes Aceton zugefügt. Dabei löst sich die dunkelrote Flüssigkeit teilweise auf, teilweise erstarrt sie zu roten Kristallen. Die Zugabe von 40 ml wasserfreiem Aceton wird nach weiteren fünf Minuten wiederholt. Nach weiteren acht Minuten, in denen sich auch die roten Kristalle fast restlos aufgelöst haben, werden die Substanzreste über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und 60 ml CCl_4 zugeetzt. Danach wird sofort erneut über eine G4g-Glasfritte abgesaugt. Nach Stehen im Kühlschrank werden die auskristallisierten roten Nadeln über eine G3-Glasfritte abgesaugt und mit 40 ml CCl_4 gewaschen.

Ausbeute: 660 - 680 mg = 30 - 31 % d. Th. bezogen auf Pyridiniumdichromat(VI).

	% CrO_3	% Baseoxid	Σ Oxide	Baseoxid : CrO_3
	62,4	36,8		
	62,9	36,8		
M	62,7	36,8	99,5	1 : 3,00
	62,9	36,8		
	63,1	36,8		
M	63,0	36,8	99,8	1 : 3,02
	63,2	37,3		
	63,2	37,2		
M	63,2	37,2	100,4	1 : 2,99

IV. Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels

Die Vorversuche haben ergeben, daß Aceton wegen der Instabilität gegenüber Oxydationsmitteln für die Darstellung von Polychromaten(VI) in organischen Medium nur beschränkt geeignet ist. Die Hydrolyse erfolgt in saurem Medium in Aceton zu schnell und führt leicht zu Zersetzungsprodukten. Auch bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters in Gegenwart von Salzen erfolgt leicht Zersetzung der Lösung. An eine Hydrolyse der Polychrom(VI)säureester ist in Aceton- CCl_4 -Gemischen daher nicht zu denken. Aus den Hydrolysevorversuchen geht hervor, welche Eigenschaften ein geeignetes Lösungsmittel haben muß:

- 1: Es muß Chromate(VI) lösen können.
- 2: Es muß völlig stabil gegen Oxydationsmittel sein.
- 3: Es muß möglichst viel Wasser lösen können, damit die Darstellung von Polychromaten(VI) mit vernünftigen Lösungsmittelmengen möglich ist.

Die Fähigkeit, Chromate(VI) zu lösen, wurde am Beispiel des Pyridiniumdichromates(VI) erprobt. Dabei wurden die Lösungen auf Zersetzungserscheinungen (Farbvertiefung, Ausflocken von Niederschlägen) beobachtet.

Lösungsmittel	Löslichkeit von Pyridiniumdichromat(VI)
Diäthyläther	unlöslich
Chloroform	wenig löslich, Lösung zersetzt sich sehr schnell
1,4-Dioxan	wenig löslich, Lösung zersetzt sich sehr schnell
Aceton	löslich, nach 3 h keine Farbvertiefung, nach 24 h Zersetzungsprodukte ausgefallen
Cyclohexanon	löslich, Lösung zersetzt sich sehr schnell

Lösungsmittel	Löslichkeit von Pyridiniumdichromat(VI)
Methyl-isobutyl-keton	wenig löslich, nach 24 h Zersetzungs- produkte ausgefallen
Tetrahydrofuran	löslich, Lösung zersetzt sich sehr schnell
Benzol	unlöslich
Nitrobenzol	löslich, nach 3 h unveränderte Farbe, nach 24 h nur geringe Farbvertiefung, keine Zersetzungsprodukte ausgefallen

Der Versuch zeigt, daß Aceton und Nitrobenzol die geeignets-
ten organischen Lösungsmittel für Pyridiniumdichromat(VI)
sind. Die Lösungsmittel, in denen Pyridiniumdichromat(VI)
unlöslich ist, wurden im nächsten Versuch weggelassen.

Die Beständigkeit des Lösungsmittels gegen sehr starke Oxy-
dationsmittel wurde durch Zugabe von 2 ml 0,5 m Monochrom(VI)-
säureesterlösung in CCl_4 zu 10 ml Lösungsmittel getestet. Die
Zeit, nach der die ersten Zersetzungsprodukte ausfallen, und
die Zeit, in der sich die Lösungsmittel durch Zersetzung
schwarz färben, wurde notiert.

Lösungsmittel

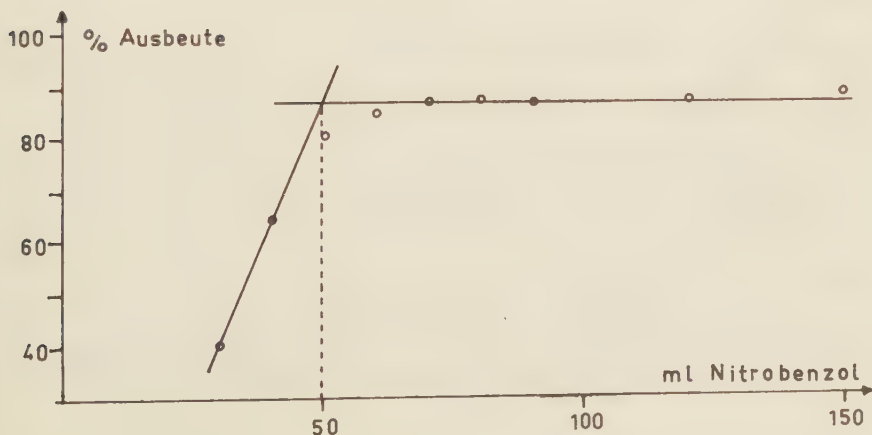
Chloroform	innerhalb von 30 min fallen Zersetzungsprodukte
1,4-Dioxan	innerhalb von 10 min fallen Zersetzungsprodukte
Aceton	Lösung nach 3 h schwarz
Cyclohexanon	Lösung nach 3 h schwarz
Methyl-isobutyl-keton	Lösung nach 3 h schwarz
Tetrahydrofuran	innerhalb von 5 min fallen Zersetzungsprodukte
Nitrobenzol	nach 3 h am geringsten zersetzt, orange-rote Farbe

In einem weiteren Versuch sollte nun geklärt werden, wieviel durch Wasserdampfdestillation mit Wasser gesättigtes Nitrobenzol benötigt wird, um in hoher Ausbeute den Monochrom(VI)-säureester mit Pyridin zum Pyridiniumdichromat(VI) zu hydrolysieren.

Zu wechselnden Mengen wassergesättigten Nitrobenzols wurden 10 ml 0,44 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 und 10 ml 0,44 m Pyridinlösung in CCl_4 gegeben. Nach einer Stunde wurde durch Zugabe von CCl_4 das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 auf 3 : 2 gebracht. Nach dreistündigem Stehen wurden die hell-orangen Blättchen über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

ml Nitrobenzol	%Ausbeute	% CrO_3	%Baseoxid	Σ Oxide	Baseoxid: CrO_3
30	40,2	53,2	46,6	99,8	1 : 2,01
40	64,2	53,3	46,8	100,1	1 : 2,01
50	80,4	53,3	46,8	100,1	1 : 2,01
60	84,8	53,2	46,7	99,9	1 : 2,01
70	86,8	53,3	46,7	100,0	1 : 2,02
80	87,2	53,3	46,8	100,1	1 : 2,01
90	86,6	53,3	46,8	100,1	1 : 2,01
120	87,0	53,2	46,7	99,9	1 : 2,01
150	88,2	53,2	46,7	99,9	1 : 2,01

Abb. 5



Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß 50 ml wasser-gesättigtes Nitrobenzol ausreichen, um aus 10 ml 0,44 m Mono-chrom(VI)säureesterlösung in 85 %iger Ausbeute Pyridiniumdi-chromat(VI) darzustellen. Damit erfüllt Nitrobenzol die drei Forderungen, die an ein Lösungsmittel für die Hydrolyse der Chrom(VI)säureester gestellt wurden.

Die Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters verläuft in Nitro-benzol langsamer als in Aceton. Es dauert längere Zeit, bis der erste Niederschlag erfolgt, als beim Aceton.

IVa) Reinigung der verwendeten Lösungsmittel

CCl_4

Die reduzierbaren Anteile in CCl_4 werden durch zweistündiges Kochen am Rückfluß über CrO_3 zerstört. Danach wird abdestil-liert und das Lösungsmittel dann fraktioniert destilliert, wobei die erste eventuell wasserhaltige Fraktion der erneuten Reinigung zugeführt wird.

Besonders hartnäckig verunreinigte Lösungsmittel, sogenannte "Hochschullieferungen", werden durch mehrtägiges Stehen über gesättigter wässriger CrO_3 -Lösung und wiederholtes Schütteln mit der CrO_3 -Lösung so lange vorgereinigt, bis das trockene CCl_4 kein CrO_3 mehr löst.

Benzol

Mehrständiges Kochen über CrO_3 am Rückfluß reicht meist nicht aus, um sämtliche reduzierbaren Anteile im Lösungsmittel zu zerstören. Besser ist es, dem Benzol etwas Esterlösung zuzuge-ben, und dann nach mehrtägigem Stehen über CrO_3 am Rückfluß zu kochen. Nach dem Abdestillieren wird das Benzol noch fraktioniert.

Aceton

Aceton wird durch Zugabe von ca 10 g CrO_3 pro Liter und zwei-stündiges Kochen der Lösung am Rückfluß gereinigt. Danach

wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Aceton über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird über eine Kolonne fraktioniert destilliert.

Nitrobenzol

Nitrobenzol wird pro Liter mit wenigen g CrO_3 versetzt und auf 150°C erhitzt. Nach ca zwei Stunden wird das Nitrobenzol einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

IVb) Aufarbeitung der verwendeten Lösungsmittel

Aceton

Aceton wurde nicht aufgearbeitet

CCl_4

1. CCl_4 -Aceton-Gemische

Die Lösungen werden mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, um Aceton zu entfernen. Danach wird abwechselnd mit ca 5 n NaOH und ca 5 n H_2SO_4 geschüttelt, um alle Basenreste, Esterreste und tert-Butanol zu entfernen. Wenn keine der beiden wässrigen Lösungen mehr Cr(VI) enthält, wird noch zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und mehrere Stunden über CrO_3 am Rückfluß gekocht. Danach wird abdestilliert und geprüft, ob sich CrO_3 löst (Gelbfärbung des Lösungsmittels), in diesem Falle wird das CCl_4 einer erneuten Reinigung (s. o.) unterzogen.

2. CCl_4 -Nitrobenzol-Gemische

Die Lösungen werden abwechselnd mit ca 5 n NaOH und ca 5 n H_2SO_4 geschüttelt, um Cr(VI), Basenreste und tert-Butanol zu entfernen. Wenn keine der beiden wässrigen Phasen Cr(VI) enthält, wird noch zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, und danach das Lösungsmittelgemisch über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird das CCl_4 abdestilliert, fraktioniert und der Reinigung unterworfen.

Nitrobenzol

In die Lösungsmittel, aus denen das CCl_4 abdestilliert wurde (bis 150°C), wird kurzfristig Wasserdampf eingeleitet, um die Reste von CCl_4 zu entfernen. Danach werden die Lösungsmittel über Na_2SO_4 getrocknet und wie oben angegeben gereinigt.

V. Die Basen

Es wurde untersucht, welche Basen außer Pyridin und tert-Butylamin zur Darstellung von Mono- und Polychromaten(VI) in organischem Medium geeignet sind. Mit Hilfe des Mono-chrom(VI)säureesters wurde geprüft:

- Ob die Base gegen das starke Oxydationsmittel beständig genug ist, um überhaupt Chromate(VI) darstellen zu können.
- Welche Typen von Chromaten(VI) (Mono- oder Polychromate(VI)) mit diesen Basen dargestellt werden können.

Die folgende Tabelle umfaßt nur Basen, die gegen Oxydationsmittel beständig sind, oder von denen in wässriger Lösung ein Chromat(VI) dargestellt wurde.

Base		Pk-Wert	
Pyrazol	Pz	11,51	[16]
Anilin		9,37	[17]
Chinolin	Chi	9,20	[17]
Pyridin	Py	8,75	[17]
Acridin	Ac	8,42	[17]
n-Butylamin		3,23	[17]
tert-Butylamin	tBA	3,17	[17]
Tri-n-butylamin		3,17	[18]
Piperidin		2,88	[17]

Die Untersuchung, ob sie gegen Oxydationsmittel wie Chrom(VI)-säureester beständig sind, erübrigt sich nach den Vorversuchen des Kap. III beim Pyridin und tert-Butylamin. Auch die heterocyclischen Basen Pyrazol, Chinolin und Acridin werden nur darauf untersucht, ob sie Mono- und Polychromate(VI) bilden.

Va) Beständigkeit der Basen gegen starke Oxydationsmittel

Anilin

Von den angeführten Basen ist Anilin am leichtesten zu oxydieren. In wässriger Lösung gelingt jedoch die Darstellung eines Dichromates(VI) [19]. Es wurde untersucht wie beständig Anilin gegen den Monochrom(VI)säureester ist.

Zu 10 ml 0,48 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 wurden 10 ml Wasserlösung in Aceton gegeben. Dieser Mischung wurden sofort 0,23 (2 Anilin : 8 Ester) bzw 0,18 ml (2 Anilin : 10 Ester) frisch destilliertes Anilin zugefügt. Beide Lösungen färbten sich sofort tiefschwarz und es fiel ein schwarzer Niederschlag, der unlöslich in Wasser und Aceton war. Aus organischem Medium lassen sich durch Hydrolyse von Monochrom(VI)säureestern keine Polychromate(VI) mit Anilin darstellen, weil Anilin zu leicht oxydierbar ist.

n-Butylamin

tert-Butylamin eignet sich hervorragend für die Darstellung von Chromaten(VI) in organischem Medium. n-Butylamin hat einen sehr ähnlichen Pk-Wert. Es sollte nun geprüft werden, ob mit n-Butylamin auch Chromate(VI) in organischem Medium darstellbar sind.

Zu 10 ml 0,48 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 wurden 10 ml 0,48 m Wasserlösung in Aceton und 20 ml 0,48 m frisch dargestellte n-Butylaminlösung in CCl_4 gegeben. Es fiel sofort eine gelbe Substanz, die sich innerhalb von wenigen Minuten (2 - 5 min) in rotes Öl umwandelte. Das bedeutet, daß sich die Substanz zersetzte. Die Reaktionslösungen wurden alle auf -5°C gekühlt, um durch Senkung der Reaktionstemperatur das reine n-Butylammoniummonochromat(VI) darzustellen.

Wenn die Substanzen bei der Reaktionstemperatur -5°C spätestens zwei Minuten nach der Aminzugabe abgesaugt wurden, wurden mit ca 20 % Ausbeute (auch bei Baseüberschuß) gelbe stark lichtempfindliche, sich leicht in rotes Öl umwandelnde

Substanzen vom Verhältnis n-Butylammoniumoxid : Chrom(VI)-oxid gleich 1 : 1,05 bis 1 : 1,15 erhalten. Die Substanzen, die als verunreinigtes Monochromat(VI) anzusehen sind, geben an der Luft n-Butylamin ab und wechseln daher dauernd die Zusammensetzung. Dieser Effekt tritt auch beim Ammoniummonochromat(VI) auf, welches sich beim offenen Stehen langsam in Ammoniumdichromat(VI) umwandelt [20].

Aus Nitrobenzol- CCl_4 -Gemischen fällt bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters in Gegenwart von n-Butylamin überhaupt keine kristalline Substanz aus, wohl aber nach einiger Zeit ein braunes Öl. n-Butylamin eignet sich nicht für die Darstellung von Chromaten(VI) in organischem Medium.

Piperidin

Bei -5°C wurden zu 10 ml Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 10 ml frisch destilliertes Piperidin und 15 ml 0,88 m Wasserlösung in Aceton zusammengegeben. Nach 5 min wurden 40 ml CCl_4 zugegeben und die braune, lichtempfindliche Substanz abgesaugt. Die Substanz (Piperidiniumoxid : $\text{CrO}_3 = 1 : 1,05$ bis $1,1$) verlor beim Trocknen Base. Auch aus Nitrobenzol ließ sich mit Piperidin selbst bei starkem Piperidinüberschuß nur ein sehr verunreinigtes braunes Piperidiniummonochromat(VI) darstellen.

Obwohl sich in wässriger Lösung ein allerdings lichtempfindliches Piperidiniummonochromat(VI) darstellen läßt [21], gelingt es in organischem Medium nicht, ein sauberes Monochromat(VI) darzustellen. An die Darstellung von Polychromaten(VI) ist nicht zu denken, weil die Base nicht stabil genug ist.

Tri-n-butylamin

10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 wurden 75 ml wassergesättigtem Nitrobenzol und 20 ml 0,45 m Tri-n-butylaminlösung in CCl_4 zugefügt. Nach 2 h wurden 150 ml CCl_4 in Teilen von 10 ml zugefügt. Es fiel ein rotbraunes Öl, was in 2-3 h zu einer rotbraunen Schmiere wurde. Eine Kristallisation der Schmiere, die zum Teil in Wasser unlöslich war, fand nicht statt. Nach Absaugen des Öles fiel auf Zusatz von

CCl_4 aus der Lösung nichts mehr aus. Aus Aceton- CCl_4 -Gemischen gelang es nicht, ein Chromat(VI) auszufällen. Aus Benzol (10 ml 0,41 m Monochrom(VI)säureester, 20 ml 0,41 m Base, 150 ml wassergesättigtes Benzol) fiel nach 18 h ein Zersetzungsprodukt. Auch Tri-n-butylamin eignet sich nicht für die Darstellung von Chromaten(VI) im organischen Medium.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß an die Basen, die zur Darstellung von Polychromaten(VI) im organischen Medium verwendet werden können, höhere Ansprüche in bezug auf ihre Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln als im wässrigen System gestellt werden müssen. Organische Basen, mit denen in Wasser ein Chromat(VI) darstellbar ist, brauchen sich im organischen Lösungsmittel nicht zu eignen.

Vb) Chromate(VI) mit heterocyclischen Basen

Mit den Basen Acridin, Pyridin, Chinolin und Pyrazol wurde im Verhältnis 10 Mole Base : 1 Mol Ester in Nitrobenzol der Monochrom(VI)säureester hydrolysiert. Bei diesen Versuchen wurden in 80 ml wassergesättigtem Nitrobenzol 8,070 g Acridin, 3,62 ml Pyridin, 5,32 ml Chinolin bzw 3,065 g Pyrazol gelöst, und 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 zugefügt. Nach einer Stunde wurden 40 ml CCl_4 (Acridin), 60 ml CCl_4 (Pyridin), 100 ml CCl_4 (Chinolin), bzw 200 ml CCl_4 (Pyrazol) zugesetzt und die auskristallisierten Substanzen nach mehreren Stunden abgesaugt.

Die Analyse zeigt, daß in jedem Falle die Dichromate(VI) entstanden:

Acridiniumdichromat(VI):	ber: 34,7 % CrO_3 ,	gef: 34,6 %
Pyridiniumdichromat(VI):	ber: 53,2 % CrO_3 ,	gef: 53,2 %
Pyridiniumdichromat(VI):	ber: 46,8 % $(\text{PyH})_2\text{O}$,	gef: 46,9 %
Chinoliniumdichromat(VI):	ber: 42,0 % CrO_3 ,	gef: 42,0 %
Chinoliniumdichromat(VI):	ber: 58,0 % $(\text{ChiH})_2\text{O}$,	gef: 57,4 %
Pyrazoliumdichromat(VI):	ber: 56,5 % CrO_3 ,	gef: 56,3 %

Nur die Basen Pyrazol, Chinolin, Pyridin, Acridin und tert-Butylamin sind als Basen bei der Hydrolyse von Chrom(VI)säureestern geeignet. Die heterocyclischen Basen bilden dabei nur Polychromate(VI), tert-Butylamin bildet außer Polychromaten(VI) auch das Monochromat(VI). Basen, von denen in wässriger Lösung noch sehr unbeständige Chromate(VI) isoliert werden können, werden in organischem Medium soweit oxydativ angegriffen, daß die Darstellung eines Chromates(VI) nicht mehr möglich ist. Für die indirekte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester sind alle durch Esterhydrolyse darstellbaren Chromate(VI) und wahrscheinlich die stabilen Tetraalkylammoniumchromate(VI) einsetzbar, z. B: Tetramethylammoniummonochromat(VI), von dem in der Literatur nicht erwähnt wird, das es sich zersetzt [22].

VI. Die direkte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester mit Basen

Die Vorversuche in Kap. III haben ergeben, daß es zwei Methoden gibt, Chromate(VI) im organischen Lösungsmittel durch Esterhydrolyse darzustellen, die Methode der direkten Hydrolyse mit geeigneten Basen und die indirekte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester mit Chromaten(VI), die zum Aufbau länger-kettiger Chromate(VI) führt. Es soll jetzt die Methode der direkten Hydrolyse mit Basen zur Anwendung kommen, am Beispiel der Basen tert-Butylamin und Pyridin. Am Schluß des Kapitels werden einige Vorschriften für die Darstellung von Chromaten(VI) mit verschiedenen organischen Kationen gegeben.

VI A Hydrolyse des Monochrom(VI)säure-di-tert-butylesters

Mit den Basen Pyridin und tert-Butylamin sollte jetzt unter gleichen Bedingungen der Monochrom(VI)säure-di-tert-butylester in Nitrobenzol- CCl_4 -Gemischen hydrolysiert werden. Die Reaktionsprodukte wurden nach unterschiedlichen Zeiten abgesaugt, um Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse zu erhalten.

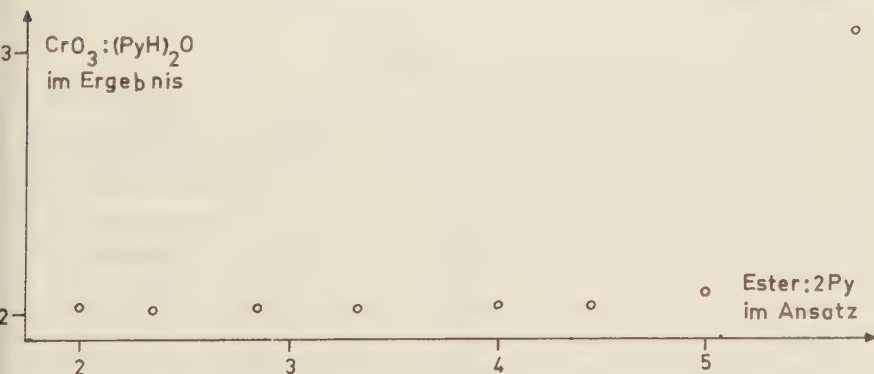
VI A 1 Hydrolyse mit Pyridin

Zu 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol wurden wechselnde Mengen 0,45 m Pyridinlösung in CCl_4 und danach je 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 gegeben. Die Reaktionslösungen wurden gerührt und nach verschiedenen Zeiten über G4g-Glasfritten abgesaugt. Eine halbe Stunde vor dem Absaugen der Substanzen wurde den Lösungen noch CCl_4 zugefügt, um das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 auf 3 : 2 zu bringen. Die Produkte wurden mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

a Reaktionszeit 1 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
	% CrO_3	%(PyH) $_2\text{O}$	ΣOxide	(PyH) $_2\text{O}:\text{CrO}_3$	Farbe
2 : 2,00	53,1	46,2	99,3	1 : 2,03	hellorange
2 : 2,35	53,2	46,3	99,5	1 : 2,02	hellorange
2 : 2,86	53,0	46,3	99,3	1 : 2,02	hellorange
2 : 3,33	52,9	46,3	99,2	1 : 2,02	orange
2 : 4,00	53,3	46,3	99,6	1 : 2,03	dunkelorange
2 : 4,45	53,3	46,2	99,5	1 : 2,03	dunkelorange
2 : 5,00	53,9	45,8	99,7	1 : 2,08	dunkelorange
2 : 5,72	63,3	36,1	99,4	1 : 3,09	orange-rot
2 : 6,67	62,4				orange-rot

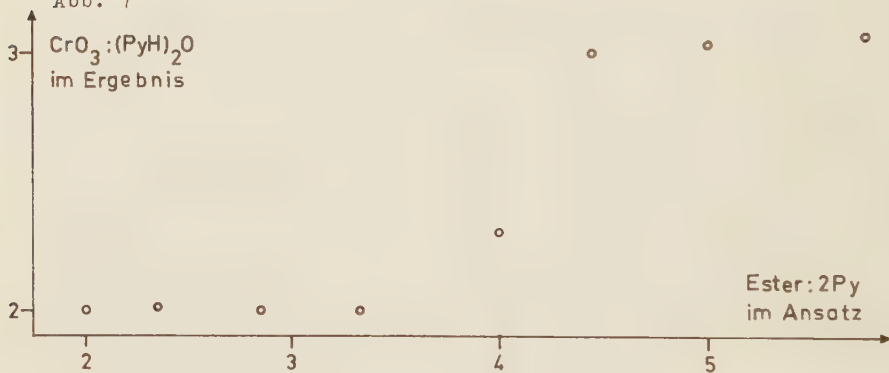
Abb. 6



b Reaktionszeit 1,5 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,2	46,8	100,0	1 : 2,00	hellorange
2 : 2,35	53,1	46,7	99,8	1 : 2,01	hellorange
2 : 2,86	53,2	47,0	100,2	1 : 2,00	dunkelorange
2 : 3,33	53,1	46,7	99,8	1 : 2,00	dunkelorange
2 : 4,00	56,3	43,1	99,4	1 : 2,30	orange-rot
2 : 4,45	62,4	36,8	99,2	1 : 2,99	orange-rot
2 : 5,00	62,6	36,6	99,2	1 : 3,02	orange-rot
2 : 5,72	62,9	36,3	99,2	1 : 3,05	orange-rot
2 : 6,67	58,0				rotbraun

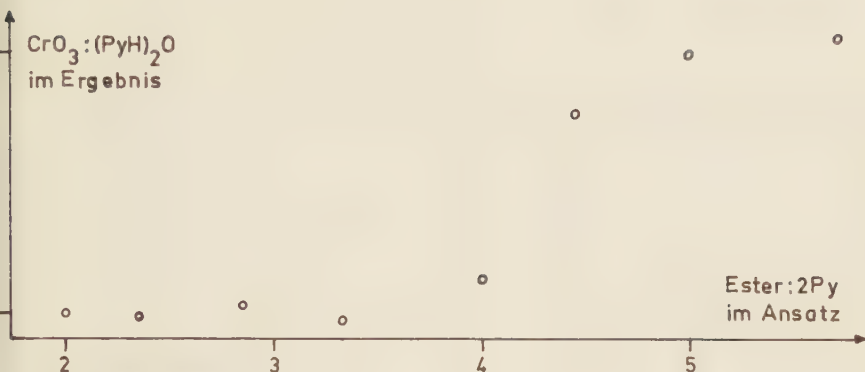
Abb. 7



c Reaktionszeit 3 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,0	46,8	99,8	1 : 2,00	hellorange
2 : 2,35	53,0	46,9	99,9	1 : 1,99	hellorange
2 : 2,86	53,2	46,2	99,4	1 : 2,03	hellorange
2 : 3,33	52,9	47,2	100,1	1 : 1,97	hellorange
2 : 4,00	54,6	45,2	99,8	1 : 2,13	orange
2 : 4,45	60,8	38,7	99,5	1 : 2,77	rot
2 : 5,00	62,8	36,9	99,7	1 : 3,00	rot
2 : 5,72	63,0	36,3	99,3	1 : 3,06	rot
2 : 6,67	63,0	36,7	99,7	1 : 3,02	rot

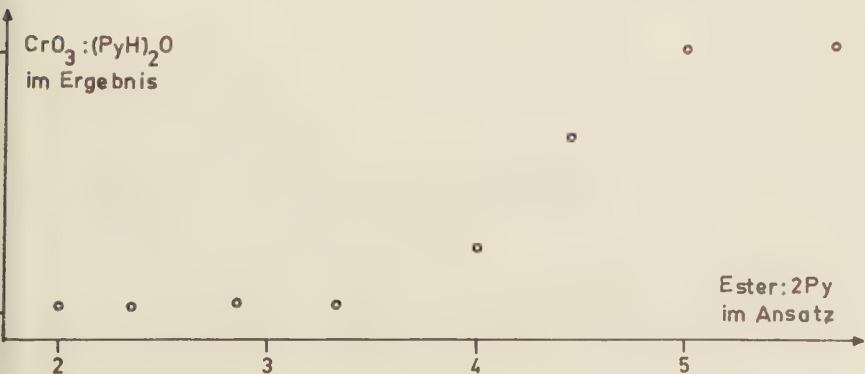
Abb. 8



d Reaktionszeit 6 h

Im Ansatz		Im Ergebnis			
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,3	46,2	99,5	1 : 2,03	hellorange
2 : 2,35	53,3	46,3	99,6	1 : 2,03	hellorange
2 : 2,86	53,3	46,2	99,5	1 : 2,04	hellorange
2 : 3,33	53,3	46,3	99,6	1 : 2,03	dunkelorange
2 : 4,00	55,8	43,7	99,5	1 : 2,25	dunkelorange
2 : 4,45	60,1	39,5	99,6	1 : 2,68	hellrot
2 : 5,00	62,9	36,7	99,6	1 : 3,02	hellrot
2 : 5,72	63,0	36,7	99,7	1 : 3,03	hellrot
2 : 6,67	62,2	36,4	98,6	1 : 3,02	hellrot

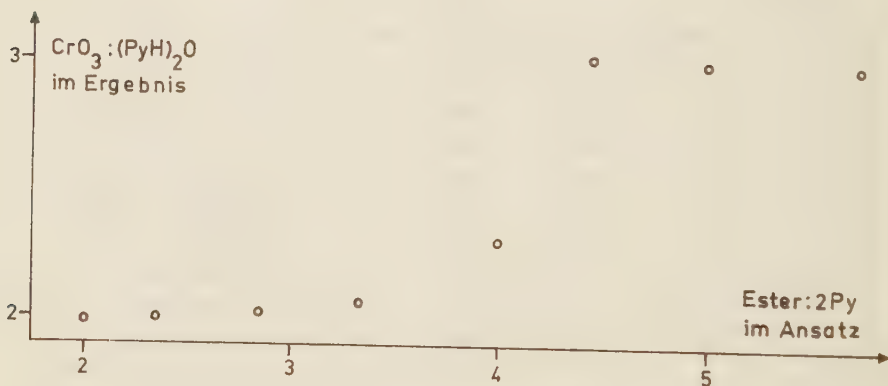
Abb. 9



e Reaktionszeit 14 h

Im Ansatz	Im Ergebnis			
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide (PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,2	47,0	100,2	1 : 1,99 hellorange
2 : 2,35	53,1	46,9	100,0	1 : 2,00 orange
2 : 2,86	53,3	46,5	99,8	1 : 2,02 orange
2 : 3,33	53,8	46,0	99,8	1 : 2,06 hellbraun
2 : 4,00	56,3	43,1	99,4	1 : 2,30 rotbraun
2 : 4,45	63,0	36,8	99,8	1 : 3,01 rotbraun
2 : 5,00	62,7	37,0	99,7	1 : 2,99 rotbraun
2 : 5,72	62,7	37,1	99,8	1 : 2,98 rotbraun
2 : 6,67	61,5			rotbraun

Abb. 10



VI A 2 Hydrolyse mit tert-Butylamin

Für die Hydrolyse des Monochrom(VI)säure-di-tert-butylesters mit tert-Butylamin müssen in Nitrobenzol-CCl₄-Gemischen erst die Bedingungen erkundet werden. Der folgende Versuch diente der Feststellung, wieviel CCl₄ zugesetzt werden muß, damit tert-Butylammoniummonochromat(VI) mit hoher Ausbeute erhalten wird.

10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ wurden in 70 ml wassergesättigtes Nitrobenzol gegeben und sofort 10 ml 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl₄ zugefügt. Nach 2 h wurden

der Lösung CCl_4 zugesetzt und nach weiteren 2 h wurde über G4g-Glasfritten abgesaugt, und das Chromat(VI) mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

CCl_4 :Nitrobenzol	%Ausbeute	% CrO_3	% $(\text{tBAH})_2\text{O}$	% ΣOxide	$(\text{tBAH})_2\text{O}:\text{CrO}_3$
2 : 7	85,1	37,8	62,1	99,9	1 : 1,00
3 : 7	85,3	37,6	62,2	99,8	1 : 0,99
4 : 7	84,7	37,8	62,1	99,9	1 : 1,00
5 : 7	85,2	37,7	62,3	100,0	1 : 0,99
6 : 7	85,0	37,7	62,2	99,9	1 : 1,00
7 : 7	83,7	37,8	62,1	99,9	1 : 1,00
8 : 7	84,6	37,5	62,0	99,5	1 : 1,04
9 : 7	85,1	37,7	62,1	99,8	1 : 1,00

Es braucht kein CCl_4 zugesetzt zu werden. Das tert-Butylammoniummonochromat(VI) wird unter den Reaktionsbedingungen mit hoher Ausbeute erhalten. Die hellgelben Substanzen sind äußerst schwer abzusaugen, da sie sehr feinkristallin sind. Außerdem wird hartnäckig Nitrobenzol adsorbiert. Die Substanzen sind nicht lichtempfindlich.

In dem nächsten Versuch wurde die Abhängigkeit der Zusammensetzung des gefällten Produktes von der Reaktionszeit bei der Base tert-Butylamin untersucht.

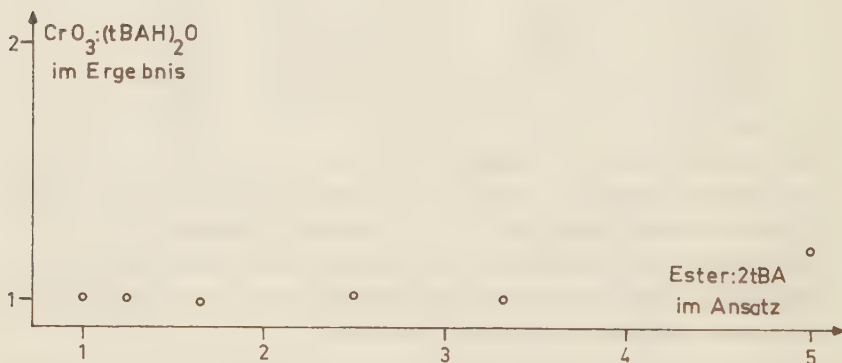
Zu 70 ml wassergesättigtem Nitrobenzol wurden 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 , wechselnde Mengen 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 und CCl_4 , um das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 auf 7 : 1 zu bringen, hinzugefügt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurden die leicht gerührten Lösungen über G4-Glasfritten abgesaugt. Die Chromate(VI) wurden mit mindestens 60 ml CCl_4 gewaschen.

a Reaktionszeit 0,5 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
tBA:Esther	% CrO_3	% $(\text{tBAH})_2\text{O}$	% ΣOxide	$(\text{tBAH})_2\text{O}:\text{CrO}_3$	Farbe
2 : 1,00	37,8	61,6	99,4	1 : 1,01	hellgelb
2 : 1,25	37,8	61,6	99,4	1 : 1,01	hellgelb
2 : 1,67	37,8	62,1	99,9	1 : 1,00	hellgelb

Im Ansatz	Im Ergebnis			
tBA:Ester	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	ΣOxide (tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,50	38,1	61,3	99,4	1 : 1,02 hellgelb
2 : 3,33	38,1	61,2	99,3	1 : 1,01 hellgelb
2 : 5,00	41,9	57,6	99,5	1 : 1,20 gelb

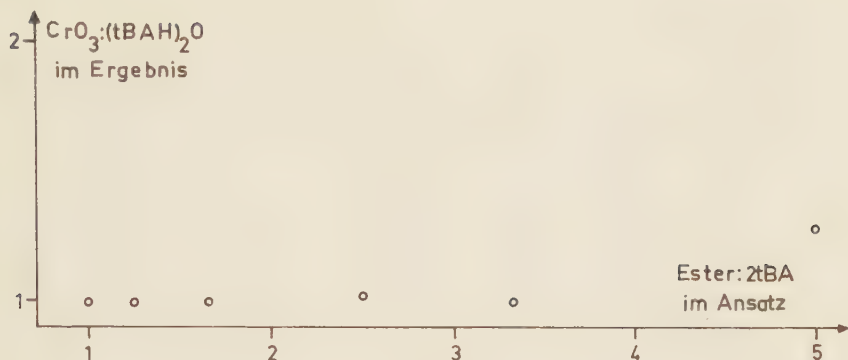
Abb. 11



b Reaktionszeit 1 h

Im Ansatz	Im Ergebnis			
tBA:Ester	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	ΣOxide (tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00	37,8	61,7	99,5	1 : 1,00 hellgelb
2 : 1,25	37,7	61,8	99,5	1 : 1,00 hellgelb
2 : 1,67	37,8	61,9	99,7	1 : 1,00 hellgelb
2 : 2,50	38,2	61,4	99,6	1 : 1,02 hellgelb
2 : 3,33	37,7	62,1	99,8	1 : 1,00 hellgelb
2 : 5,00	43,8	56,3	100,1	1 : 1,28 hellorange

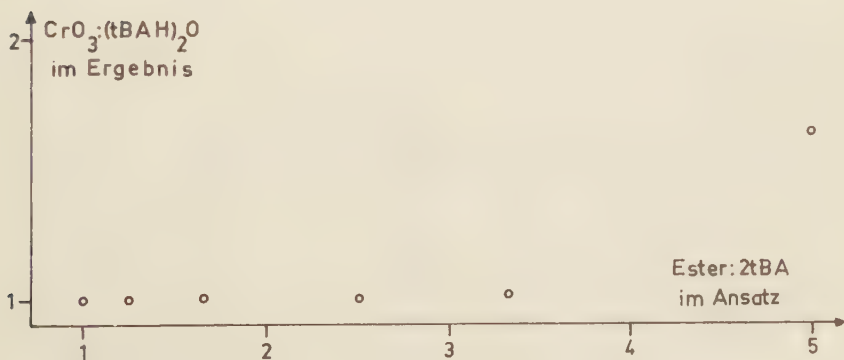
Abb. 12



c Reaktionszeit 2 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
	tBA:Ester	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	ΣOxide (tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00		37,8	62,0	99,8	1 : 1,00 hellgelb
2 : 1,25		37,8	61,9	99,7	1 : 1,00 hellgelb
2 : 1,67		37,8	61,8	99,6	1 : 1,00 hellgelb
2 : 2,50		37,8	61,9	99,7	1 : 1,00 hellgelb
2 : 3,33		38,0	61,6	99,6	1 : 1,01 hellgelb
2 : 5,00		49,7	49,7	99,4	1 : 1,64 hellorange

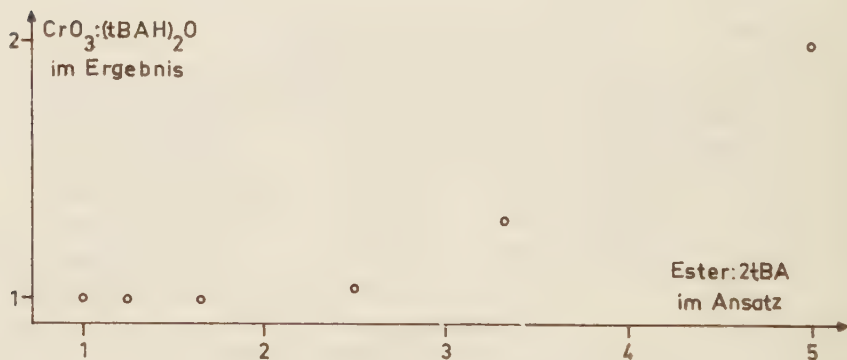
Abb. 13



d Reaktionszeit 4 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
tBA:Esther	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	ΣOxide	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00	37,8	61,7	99,5	1 : 1,01	hellgelb
2 : 1,25	37,8	62,1	99,9	1 : 1,00	hellgelb
2 : 1,67	37,8	61,8	99,6	1 : 1,00	hellgelb
2 : 2,50	38,7	61,2	99,9	1 : 1,04	hellgelb
2 : 3,33	44,2	56,0	100,2	1 : 1,30	hellorange
2 : 5,00	54,3	45,4	99,7	1 : 1,97	orange

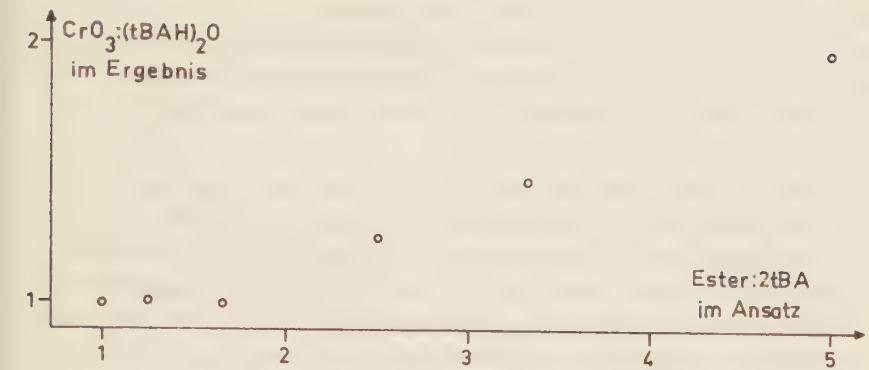
Abb. 14



e Reaktionszeit 6 h

Im Ansatz	Im Ergebnis				
tBA:Esther	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	ΣOxide	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00	37,8	61,9	99,7	1 : 1,00	hellgelb
2 : 1,25	37,9	61,8	99,7	1 : 1,01	hellgelb
2 : 1,67	37,4	61,6	99,0	1 : 1,00	hellgelb
2 : 2,50	43,1	56,7	99,8	1 : 1,25	gelb
2 : 3,33	47,4	52,9	100,3	1 : 1,47	hellorange
2 : 5,00	54,5	45,4	99,9111	1 : 1,97	orange

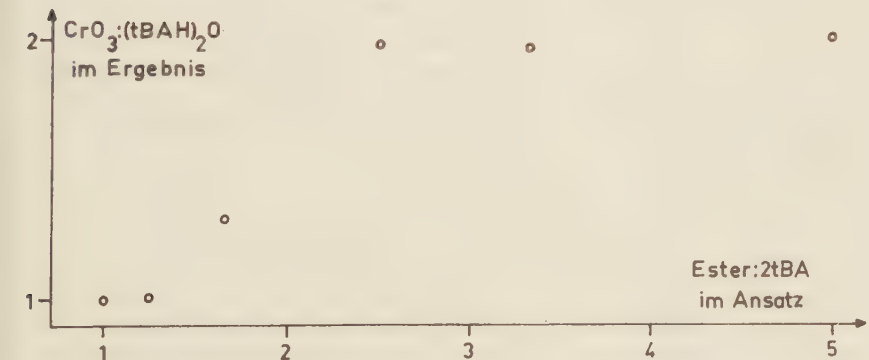
Abb. 15



f Reaktionszeit 14 h

Im Ansatz	Im Ergebnis			
tBA:Ester	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	ΣOxide (tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00	37,8	62,2	100,0	1 : 1,00 hellgelb
2 : 1,25	37,9	61,8	99,7	1 : 1,01 hellgelb
2 : 1,67	44,1	55,5	99,6	1 : 1,31 gelb
2 : 2,50	54,7	45,4	100,1	1 : 1,98 orange
2 : 3,33	54,3	45,4	99,7	1 : 1,97 orange
2 : 5,00	55,0	45,0	100,0	1 : 2,01 orange

Abb. 16



Bei allen Reaktionszeiten fällt bei den Verhältnissen tert-Butylamin : Monochrom(VI)säureester gleich 2 : 10,0, 2 : 16,6 und 2 : 50,0 zuerst hellgelbes Monochromat(VI). Das Monochromat(VI) löst sich im Verlauf der Hydrolyse wieder auf, und danach entsteht keine neue Fällung. Vermutlich entsteht hier tert-Butylammoniumtrichromat(VI), das jedoch unter diesen Bedingungen in Lösung bleibt.

In einem weiteren Versuch soll versucht werden, das tert-Butylammoniumtrichromat(VI) durch Zugabe von CCl_4 auszufällen. Zu 70 ml wassergesättigtem Nitrobenzol wurden 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 und wechselnde Mengen 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurden verschiedene Mengen CCl_4 zugegeben, und die Lösungen weitere 20 h beobachtet.

Im Ansatz		ausgefallen nach		
tBA:Ester	Nitrobenzol: CCl_4	4 h	8 h	24 h
2 : 10,0	70 : 10			Flüssigkeit
2 : 16,6	70 : 10			Flüssigkeit
2 : 10,0	70 : 20		Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 16,6	70 : 20		Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 10,0	70 : 30		Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 16,6	70 : 30		Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 10,0	70 : 40	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 16,6	70 : 40	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 10,0	70 : 50	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 16,6	70 : 50	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 10,0	70 : 60	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit
2 : 16,6	70 : 60	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit

Aus den Lösungen läßt sich keine kristalline Substanz ausfällen.

VI B Hydrolyse des Dichrom(VI)säure-di-tert-butylesters

Bei den in Kap. III beschriebenen Vorversuchen hat sich ergeben, daß Substanzen verschiedener Zusammensetzung erhalten werden, je nachdem ob der Ester vorgelegt und die Base zugegeben wird, oder ob die Base vorgelegt und der Monochrom(VI)säureester zugegeben wird.

Mit den Basen tert-Butylamin und Pyridin soll jetzt untersucht werden, welche Substanzen bei der Hydrolyse des Dichrom(VI)-säureesters entstehen, wenn die Base vorgelegt wird und wenn der Ester vorgelegt wird. Der sehr unbeständige Dichrom(VI)-säureester wird in Nitrobenzol sehr schnell hydrolysieren, so daß ähnliche Verhältnisse zu erwarten sind wie bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters in Aceton.

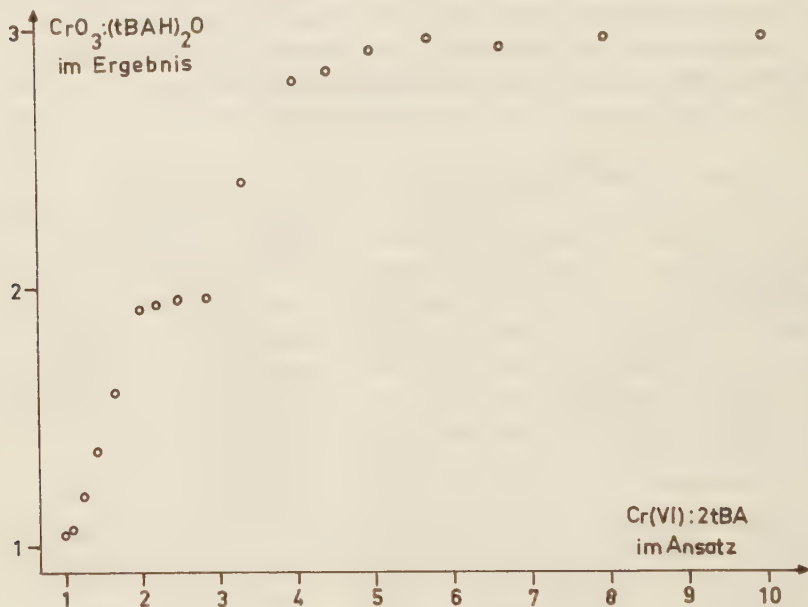
a) Bei Vorlage von tert-Butylamin

50 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden mit wechselnden Mengen 0,45 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 versetzt. Dann wurden unter heftigem Rühren 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 in ca 2 min zugetröpfelt. Nach 20 min wurden die Lösungen mit CCl_4 auf das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 gleich 50 : 65 gebracht. Nach weiteren 40 min wurden die Chromate(VI) abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 5,00	2 : 10,00	64,3	35,7	1 : 2,96	orange
2 : 4,00	2 : 8,00	64,2	35,6	1 : 2,96	orange
2 : 3,33	2 : 6,66	64,2	36,0	1 : 2,93	orange
2 : 2,86	2 : 5,72	64,6	35,9	1 : 2,96	orange
2 : 2,50	2 : 5,00	64,2	35,2	1 : 2,92	orange
2 : 2,22	2 : 4,44	63,3	36,7	1 : 2,84	orange
2 : 2,00	2 : 4,00	63,0	37,0	1 : 2,80	orange
2 : 1,67	2 : 3,33	59,5	40,5	1 : 2,41	orange
2 : 1,43	2 : 2,86	54,5	45,5	1 : 1,97	orange
2 : 1,25	2 : 2,50	54,2	45,4	1 : 1,96	orange
2 : 1,11	2 : 2,22	53,8	45,5	1 : 1,94	hellorange
2 : 1,00	2 : 2,00	53,3	45,7	1 : 1,92	hellorange

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 0,833	2 : 1,67	49,0	50,2	1 : 1,60	gelb
2 : 0,714	2 : 1,43	44,5	53,3	1 : 1,37	hellgelb
2 : 0,625	2 : 1,25	41,2	56,1	1 : 1,20	hellgelb
2 : 0,556	2 : 1,11	37,8	58,2	1 : 1,07	hellgelb
2 : 0,500	2 : 1,00	37,9	59,2	1 : 1,05	hellgelb

Abb. 17

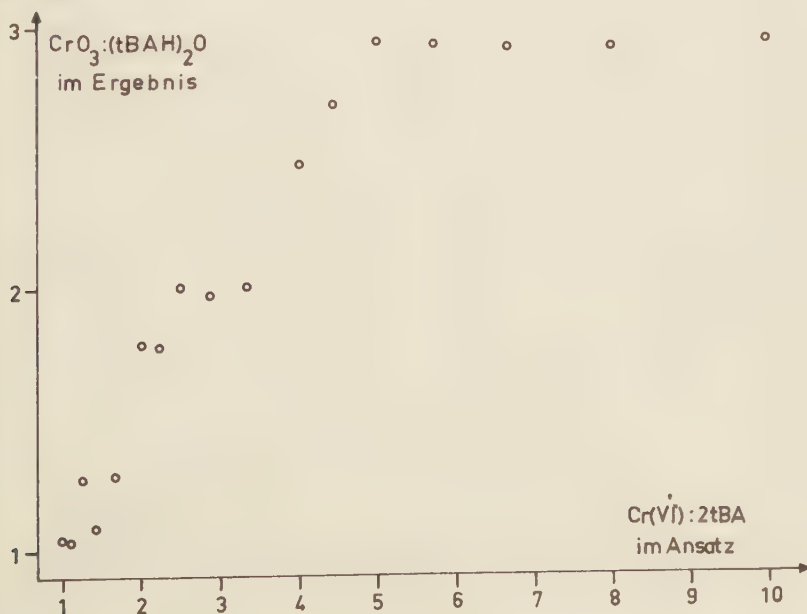


b) Bei Vorlage von Dichrom(VI)säureester mit tert-Butylamin

50 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden unter Rühren mit 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ versetzt und wechselnde Mengen 0,45 m tert-Butylaminlösung in CCl₄ sofort nach der Esterzugabe in ca 2 min zugetropft. Nach 20 min wurde soviel CCl₄ zugegeben, um das Verhältnis Nitrobenzol : CCl₄ auf 50 : 65 zu bringen. Nach weiteren 40 min wurden die Chromate(VI) abgesaugt, mit CCl₄ gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 5,00	2 : 10,00	64,4	35,9	1 : 2,95	dunkelorange
2 : 4,00	2 : 8,00	64,3	35,9	1 : 2,93	dunkelorange
2 : 3,33	2 : 6,66	63,7	35,8	1 : 2,93	dunkelorange
2 : 2,86	2 : 5,72	64,1	35,9	1 : 2,94	dunkelorange
2 : 2,50	2 : 5,00	64,3	35,7	1 : 2,95	dunkelorange
2 : 2,22	2 : 4,44	61,9	37,6	1 : 2,71	orange
2 : 2,00	2 : 4,00	60,1	39,9	1 : 2,48	orange
2 : 1,67	2 : 3,33	54,9	44,9	1 : 2,01	orange
2 : 1,43	2 : 2,86	53,8	44,6	1 : 1,98	orange
2 : 1,25	2 : 2,50	53,4	45,1	1 : 2,01	orange
2 : 1,11	2 : 2,22	50,2	46,2	1 : 1,78	hellorange
2 : 1,00	2 : 2,00	50,4	46,3	1 : 1,79	hellorange
2 : 0,833	2 : 1,67	42,0	53,5	1 : 1,29	hellorange
2 : 0,714	2 : 1,43	38,9	58,5	1 : 1,09	hellgelb
2 : 0,625	2 : 1,25	39,1	56,8	1 : 1,28	hellgelb
2 : 0,556	2 : 1,11	37,6	59,4	1 : 1,04	hellgelb
2 : 0,500	2 : 1,00	38,2	59,6	1 : 1,05	hellgelb

Abb. 18

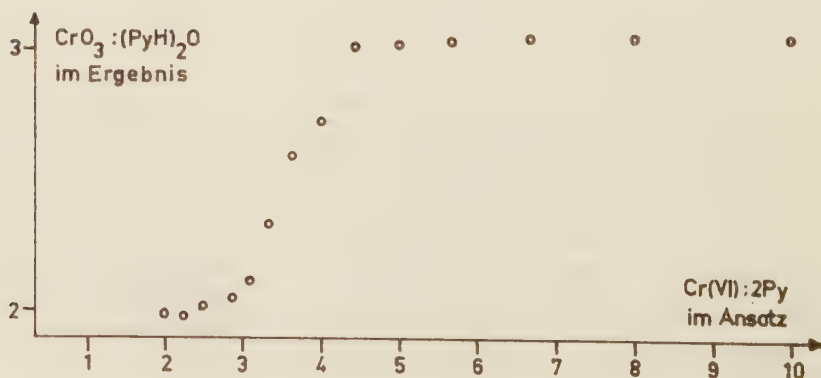


c) Bei Vorlage von Pyridin

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden unter Rühren mit wechselnden Mengen 0,45 m Pyridinlösung in CCl_4 versetzt und 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 in ca 2 min zugetropft. Nach 20 min wurde noch CCl_4 zugegeben, um das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 auf 35 : 50 zu bringen. Nach weiteren 40 min wurden die Substanzen über G4-Glasfritten abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
Py:Ester	Py:Cr(VI)	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 5,00	2 : 10,00	62,2	35,9	1 : 3,05	hellbraun
2 : 4,00	2 : 8,00	62,6	36,2	1 : 3,05	hellbraun
2 : 3,33	2 : 6,66	62,4	36,1	1 : 3,05	hellbraun
2 : 2,86	2 : 5,72	63,0	36,5	1 : 3,04	dunkelorange
2 : 2,50	2 : 5,00	62,1	36,2	1 : 3,03	dunkelorange
2 : 2,22	2 : 4,44	62,5	36,7	1 : 3,02	dunkelorange
2 : 2,00	2 : 4,00	60,1	38,8	1 : 2,73	dunkelorange
2 : 1,82	2 : 3,64	58,8	39,9	1 : 2,60	orange
2 : 1,67	2 : 3,33	56,1	42,3	1 : 2,34	orange
2 : 1,54	2 : 3,08	54,1	45,4	1 : 2,10	hellorange
2 : 1,43	2 : 2,86	53,3	45,9	1 : 2,05	hellorange
2 : 1,25	2 : 2,50	53,1	46,3	1 : 2,02	hellorange
2 : 1,11	2 : 2,22	53,0	46,0	1 : 1,98	hellorange
2 : 1,00	2 : 2,00	52,8	46,6	1 : 1,99	hellorange

Abb. 19



VI C Hydrolyse des Trichrom(VI)säure-di-tert-butylesters

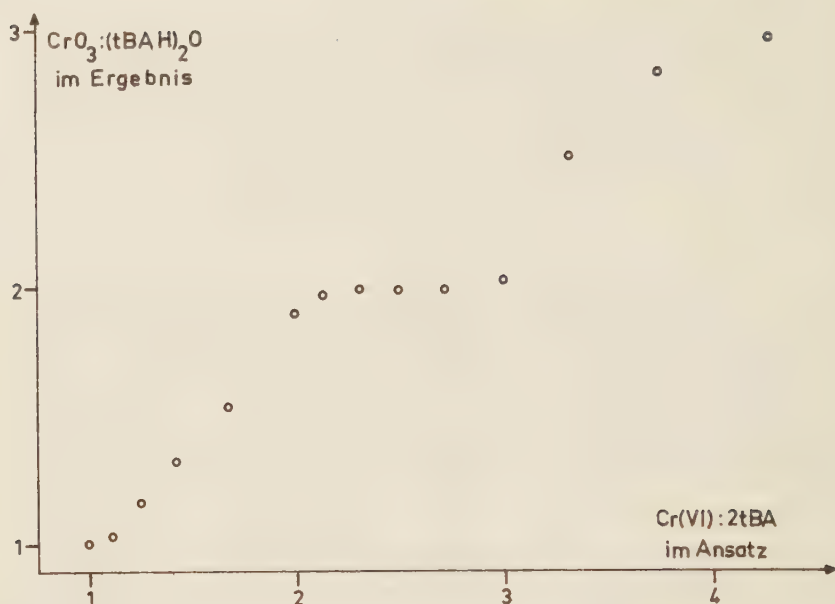
Aus den bei der Hydrolyse des Dichrom(VI)säureesters angeführten Gründen wurde die Hydrolyse bei vorgelegter Base und bei vorgelegtem Ester untersucht. Um Lösungsmittel zu sparen, wurde jedoch eine Trennung vorgenommen in Versuche mit überschüssiger Base und Versuche bei Baseunterschluß.

a) Bei Vorlage von tert-Butylamin im Überschuß

70 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden mit wechselnden Mengen 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 versetzt. Dann wurden unter heftigem Rühren 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 in ca 2 min zugetropft. Nach 10 min wurde CCl_4 bis zum Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 gleich 70 : 80 zugesetzt und nach weiteren 50 min wurden die entstandenen Chromate(VI) abgesaugt. Sie wurden wie üblich gewaschen und getrocknet.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,43	2 : 4,28	64,2	35,8	1 : 2,95	orange
2 : 1,25	2 : 3,75	62,6	37,0	1 : 2,82	orange
2 : 1,11	2 : 3,33	60,0	39,5	1 : 2,50	orange
2 : 1,00	2 : 3,00	55,1	44,7	1 : 2,02	hellorange
2 : 0,910	2 : 2,73	54,7	45,1	1 : 1,99	hellorange
2 : 0,833	2 : 2,50	54,5	45,0	1 : 1,99	hellorange
2 : 0,770	2 : 2,31	54,5	45,2	1 : 1,99	hellorange
2 : 0,714	2 : 2,14	54,3	45,2	1 : 1,97	hellorange
2 : 0,667	2 : 2,00	53,3	46,4	1 : 1,90	hellorange
2 : 0,556	2 : 1,67	48,5	50,7	1 : 1,54	hellorange
2 : 0,477	2 : 1,43	43,8	54,0	1 : 1,33	hellorange
2 : 0,417	2 : 1,25	40,0	55,9	1 : 1,17	gelb
2 : 0,370	2 : 1,11	37,9	59,6	1 : 1,04	hellgelb
2 : 0,333	2 : 1,00	37,8	61,5	1 : 1,01	hellgelb

Abb. 20



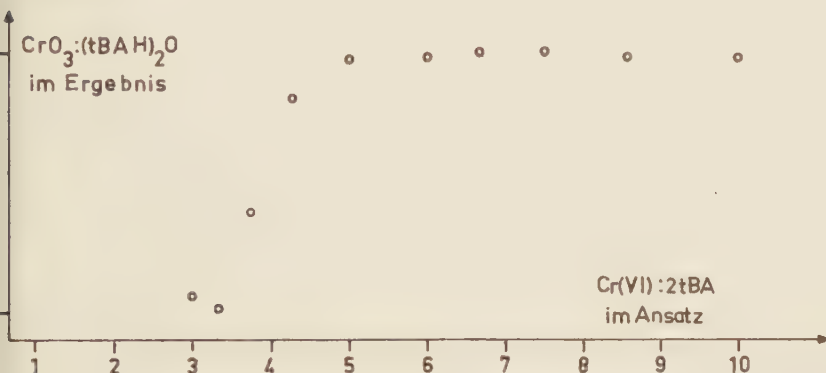
b) Bei Vorlage von tert-Butylamin im Unterschuß

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden mit wechselnden Mengen 0,45 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 versetzt und 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 in ca 2 min unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 10 min wurde CCl_4 bis zum Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 gleich 35 : 45 zugefügt und nach weiteren 50 min wurden die Substanzen über G4-Glasfritten abgesaugt und mit CCl_4 gewaschen.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00	2 : 3,00	54,3	43,0	1 : 2,07	hellorange
2 : 1,11	2 : 3,33	54,5	44,4	1 : 2,02	hellorange
2 : 1,25	2 : 3,75	59,0	40,6	1 : 2,39	orange
2 : 1,43	2 : 4,28	63,3	36,8	1 : 2,83	orange
2 : 1,67	2 : 5,00	64,3	35,4	1 : 2,98	orange-rot

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	2 : 6,00	64,2	35,3	1 : 2,99	orange-rot
2 : 2,22	2 : 6,66	64,8	35,4	1 : 3,01	orange-rot
2 : 2,50	2 : 7,50	64,8	35,4	1 : 3,01	hellbraun
2 : 2,86	2 : 8,56	64,6	35,5	1 : 2,99	hellbraun
2 : 3,33	2 : 10,00	64,4	35,4	1 : 2,99	hellbraun
2 : 4,00	2 : 12,00		keine Fällung		
2 : 5,00	2 : 15,00		keine Fällung		
2 : 6,67	2 : 20,00		keine Fällung		

Abb. 21



Beim Verhältnis 2 tBA : 3,33 Ester beträgt die Ausbeute an tert-Butylammoniumtrichromat(VI) noch 160 mg, es müßten, falls nur Trichromat(VI) in der Lösung vorhanden ist, beim Verhältnis 2 tBA : 4 Ester noch 130 mg tert-Butylammoniumtrichromat(VI) fallen. Hier liegt also noch ein anderes Polychromat(VI) in Lösung vor.

c) Bei Vorlage von tert-Butylamin bei großem Esterüberschuß

Es sollte jetzt versucht werden, durch erhöhte CCl₄-Zugabe das im vorigen Versuch bei großen Esterüberschuß in Lösung befindliche Polychromat(VI) auszufällen.

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden mit wechselnden Mengen 0,45 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 versetzt, und 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 in ca 2 min zuge- tropft. Die Lösungen wurden dabei heftig gerührt. Nach 10 min wurden 60 ml CCl_4 zugegeben, nach weiteren 50 min wurde über G4-Glasfritten abgesaugt.

Im Ansatz		Im Ergebnis
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃
2 : 4,00	2 : 12	64,6 ca 25 mg hellbraune Substanz
2 : 5,00	2 : 15	keine Fällung
2 : 6,67	2 : 20	keine Fällung
2 : 10,00	2 : 30	keine Fällung
2 : 20,00	2 : 60	keine Fällung

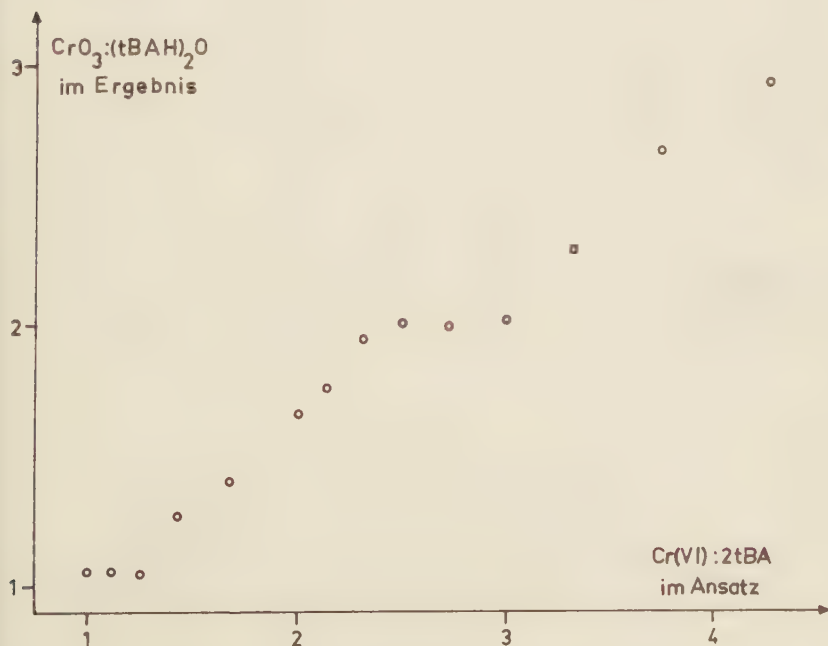
Durch erhöhte CCl_4 -Zugabe gelingt es nicht, das sich in Lösung befindliche höhere Polychromat(VI) auszufällen. Es liegt hier offenbar ein ähnlicher Fall vor wie bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters mit tert-Butylamin, wo es nicht gelang, das sich in Lösung befindende tert-Butylammoniumtrichromat(VI) auszufällen.

d) Bei Vorlage von Trichrom(VI)säureester mit überschüssigem tert-Butylamin

70 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden mit 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 versetzt. Dann wurden unter heftigen Rühren wechselnde Mengen 0,9 m tert-Butylamin- lösung in CCl_4 in ca 2 min zugetropft. Nach 10 min wurde soviel CCl_4 zugegeben, um das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 auf 70 : 80 zu bringen. Die entstandenen Chromate(VI) wurden nach weiteren 50 min über G4-Glasfritten abgesaugt und nach Waschen mit CCl_4 im Exsiccator getrocknet.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,43	2 : 4,28	64,1	35,8	1 : 2,94	dunkelorange
2 : 1,25	2 : 3,75	61,7	37,9	1 : 2,68	dunkelorange
2 : 1,11	2 : 3,33	57,9	41,4	1 : 2,30	orange
2 : 1,00	2 : 3,00	54,6	44,4	1 : 2,02	orange
2 : 0,910	2 : 2,73	54,2	44,5	1 : 2,00	orange
2 : 0,833	2 : 2,50	54,4	44,5	1 : 2,01	orange
2 : 0,770	2 : 2,31	53,5	45,0	1 : 1,95	orange
2 : 0,714	2 : 2,14	50,9	47,5	1 : 1,76	hellorange
2 : 0,667	2 : 2,00	49,6	49,1	1 : 1,66	hellorange
2 : 0,556	2 : 1,67	45,6	53,6	1 : 1,40	hellorange
2 : 0,477	2 : 1,43	42,7	55,1	1 : 1,27	gelb
2 : 0,417	2 : 1,25	38,3	59,8	1 : 1,05	hellgelb
2 : 0,370	2 : 1,11	38,3	59,6	1 : 1,06	hellgelb
2 : 0,333	2 : 1,00	38,5	59,5	1 : 1,06	hellgelb

Abb. 22

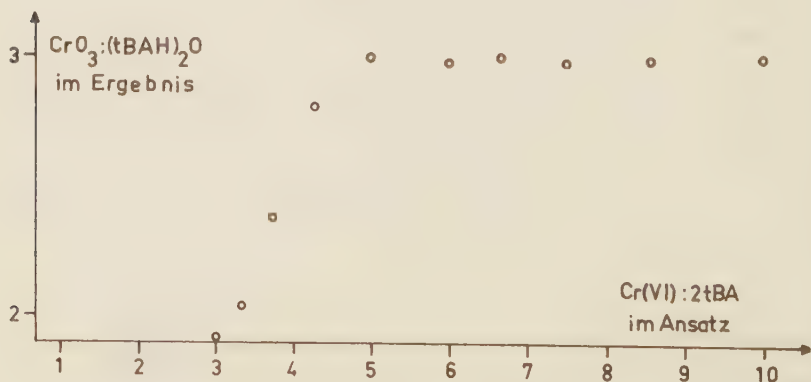


e) Bei Vorlage des Trichrom(VI)säureesters mit geringen Mengen tert-Butylamin

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden mit 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 versetzt. Dann wurden unter heftigem Rühren wechselnde Mengen 0,45 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 zugetropft. Nach 10 min wurde CCl_4 zugefügt, um das Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 auf 35 : 45 zu bringen. Nach weiteren 50 min wurden die Chromate(VI) über G4g-Glasfritten abgesaugt, mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
tBA:Ester	tBA:Cr(VI)	%CrO ₃	%(tBAH) ₂ O	(tBAH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,00	2 : 3,00	53,0	45,3	1 : 1,92	hellbraun
2 : 1,11	2 : 3,33	54,2	43,7	1 : 2,04	hellbraun
2 : 1,25	2 : 3,75	58,5	40,3	1 : 2,38	hellbraun
2 : 1,43	2 : 4,28	62,9	36,8	1 : 2,81	hellbraun
2 : 1,67	2 : 5,00	64,4	35,3	1 : 3,00	orange-rot
2 : 2,00	2 : 6,00	64,0	35,2	1 : 2,98	orange-rot
2 : 2,22	2 : 6,66	64,1	35,2	1 : 3,00	orange-rot
2 : 2,50	2 : 7,50	64,3	35,4	1 : 2,98	orange-rot
2 : 2,86	2 : 8,56	64,2	35,3	1 : 2,99	orange-rot
2 : 3,33	2 : 10,00	64,7	35,4	1 : 3,00	orange-rot

Abb. 23

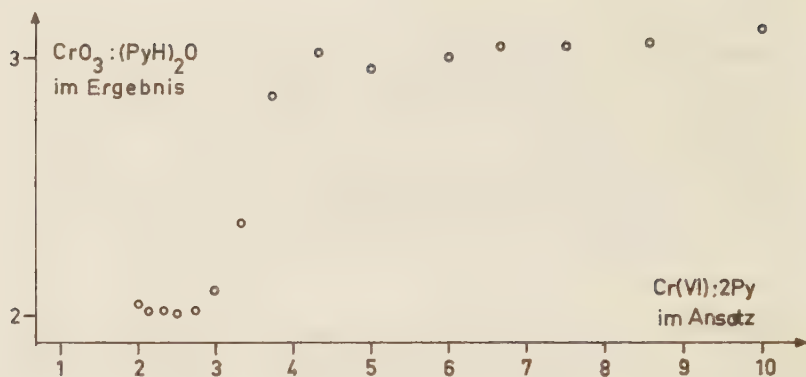


f) Bei Vorlage von Pyridin

45 ml wassergesättigtes Nitrobenzol wurden unter Rühren mit wechselnden Mengen 0,45 m Pyridinlösung in CCl_4 versetzt und 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 in ca 2 min zugetropft. Nach 10 min wurde den Lösungen CCl_4 bis zum Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 = 45 : 65 zugegeben. Nach weiteren 40 min wurden die entstandenen Chromate(VI) über G4-Glasfritten abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Im Ansatz		Im Ergebnis			
Py:Esther	Py:Cr(VI)	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 5,00	2 : 15,00				nichts ausgefallen
2 : 4,00	2 : 12,00				nichts ausgefallen
2 : 3,33	2 : 10,00	63,1	35,9	1 : 3,10	rotbraun
2 : 2,86	2 : 8,56	62,0	35,8	1 : 3,05	rotbraun
2 : 2,50	2 : 7,50	62,8	36,5	1 : 3,04	orange
2 : 2,22	2 : 6,66	63,0	36,6	1 : 3,04	orange
2 : 2,00	2 : 6,00	62,0	36,4	1 : 3,00	orange
2 : 1,67	2 : 5,00	62,4	37,2	1 : 2,96	orange
2 : 1,43	2 : 4,28	62,6	36,5	1 : 3,02	orange
2 : 1,25	2 : 3,75	61,2	37,9	1 : 2,85	hellorange
2 : 1,11	2 : 3,33	56,9	42,6	1 : 2,36	hellorange
2 : 1,00	2 : 3,00	54,3	45,6	1 : 2,10	gelb
2 : 0,910	2 : 2,73	53,3	46,4	1 : 2,02	gelb
2 : 0,833	2 : 2,50	53,4	46,7	1 : 2,01	gelb
2 : 0,770	2 : 2,31	53,1	46,3	1 : 2,02	gelb
2 : 0,714	2 : 2,14	53,1	46,4	1 : 2,02	gelb
2 : 0,667	2 : 2,00	53,4	46,0	1 : 2,05	gelb

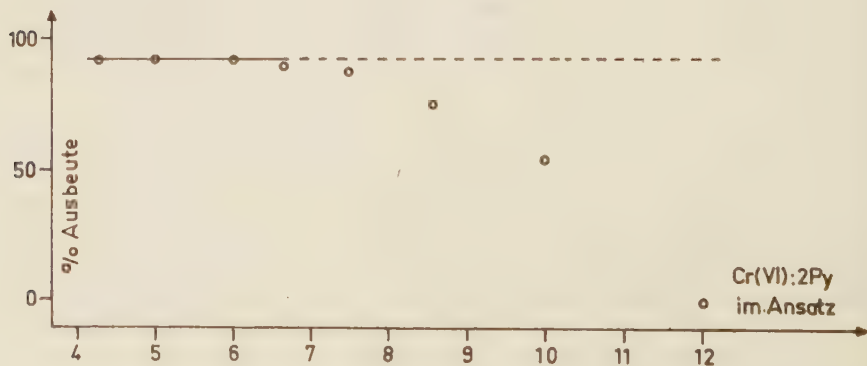
Abb. 24



Ausbeute der im vorigen Versuch gefällten Trichromate(VI)

Im Ansatz		Im Ergebnis
Py:Ester	Py:Cr(VI)	% Ausbeute
2 : 4,00	2 : 12,00	0,00
2 : 3,33	2 : 10,00	55,20
2 : 2,86	2 : 8,56	76,20
2 : 2,50	2 : 7,50	88,50
2 : 2,22	2 : 6,67	90,70
2 : 2,00	2 : 6,00	92,40
2 : 1,67	2 : 5,00	92,40
2 : 1,43	2 : 4,28	92,50

Abb. 25



Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß bei der Hydrolyse des Trichrom(VI)säureesters bei fallendem Verhältnis Pyridin : Ester die Ausbeute immer geringer wird. Hier befindet sich offenbar ein anderes Polychromat(VI) in Lösung, das unter den Reaktionsbedingungen nicht ausgefällt wird.

VI D Vorschriften für die Synthese von Chromaten(VI) in Nitrobenzol

a) Pyridiniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säureester

Zu 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol werden 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 und 10 ml 0,45 m Pyridinlösung in CCl_4 gegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit werden noch 13,5 ml CCl_4 zugefügt und zwei Stunden später das Pyridiniumdichromat(VI) über G4g-Glasfritten abgesaugt. Die aus gelb-orangen Blättchen bestehende Substanz wird mit ca 40 ml CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz ist lichtempfindlich, möglicherweise durch in Spuren vorhandene Estergruppen.

Ausbeute: 700 - 740 mg = 84 - 87 % d. Th.

	% CrO_3	% $(\text{PyH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{PyH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	52,9	46,9		
	52,9	46,9		
M	52,9	46,9	99,8	1 : 1,99
	52,8	46,8		
	52,9	46,8		
M	52,9	46,8	99,7	1 : 1,99
	52,8	46,7		
	52,8	46,8		
M	52,8	46,8	99,6	1 : 1,99

b) Pyridiniumtrichromat(VI) aus Monochrom(VI)säureester

Zu 100 ml wassergesättigtem Nitrobenzol werden 25 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 und 8 ml 0,45 m Pyridinlösung in CCl_4 gegeben. Nach 2,5 stündigem Rühren werden 30 ml CCl_4 zugefügt und 30 min später das Pyridiniumtrichromat(VI) über G4g-Glasfritten abgesaugt. Die hellroten Nadeln werden mit ca 40 ml CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz ist lichtempfindlich.

Ausbeute: 540 - 570 mg = 65 % d. Th. bezogen auf Pyridin

	% CrO_3	% $(\text{PyH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{PyH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	62,4	37,0		
	62,7	36,5		
M	62,5	36,8	99,3	1 : 2,99
	62,6	36,7		
	62,7	36,8		
M	62,7	36,7	99,4	1 : 3,00
	62,9	36,8		
	63,0	36,8		
M	62,9	36,8	99,7	1 : 3,01

c) tert-Butylammoniummonochromat(VI) aus Monochrom(VI)säureester

10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 werden 65 ml wassergesättigtem Nitrobenzol zugefügt und sofort 10 ml 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 zugegeben. Nach vierstündigem Stehen wird die sehr schwer absaugbare hellgelbe, sehr feinkristalline Substanz über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit 50 ml CCl_4 gewaschen. Die Substanz wird mehrere Tage im Exsiccator getrocknet. Falls noch Nitrobenzol adsorbiert ist, wird die Substanz gepulvert und erneut mit CCl_4 gewaschen. Die Substanz ist nicht lichtempfindlich.

Ausbeute: 970 mg = 81 % d. Th.

	% CrO ₃	% (tBAH) ₂ O	Σ Oxide	(tBAH) ₂ O : CrO ₃
	37,4	61,9		
	37,6	62,0		
M	37,5	62,0	99,5	1 : 0,99
	37,6	61,8		
	37,6	61,8		
M	37,6	61,8	99,4	1 : 1,00
	37,5	62,2		
	37,5	62,3		
M	37,5	62,2	99,7	1 : 0,99

d) tert-Butylammoniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säure-
ester

30 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ werden in 195 ml wassergesättigtes Nitrobenzol gegeben und 6 ml 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl₄ zugefügt. Nach sechs Stunden wird die orange, wenig lichtempfindliche Substanz über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und mit ca 30 ml CCl₄ gewaschen.
Ausbeute: 480 mg = 50 % d. Th. bezogen auf tert-Butylamin

	% CrO ₃	% (tBAH) ₂ O	Σ Oxide	(tBAH) ₂ O : CrO ₃
	54,7	45,4		
	54,7	45,0		
M	54,7	45,2	99,9	1 : 1,99
	54,5	44,7		
	54,7	45,1		
M	54,6	44,9	99,5	1 : 2,00
	54,5	45,2		
	54,6	44,8		
M	54,6	45,5	99,6	1 : 1,99

e) Acridiniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säureester

Zu 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol werden 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 und 20 ml 0,225 m Acridinlösung in CCl_4 zugegeben. Nach 3,5 Stunden werden noch 100 ml CCl_4 zugefügt, und weitere 30 min später werden die leicht lichtempfindlichen und stark nießreizenden gelben Substanzen über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit 40 ml CCl_4 gewaschen. Falls die Substanzen noch Nitrobenzol enthalten, werden sie gepulvert und erneut mit CCl_4 gewaschen.

Ausbeute: 900 - 940 mg = 59 - 62 % d. Th.

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(AcH) ₂ O	ΣOxide	(AcH) ₂ O:CrO ₃
	34,7						
	34,6						
M	34,7	53,18	3,07	4,88	65,57	100,24	1 : 1,99
	34,4						
	34,4						
M	34,4	53,18	3,25	4,83	64,90	99,3	1 : 1,99
	34,6						
	34,4						
M	34,5	53,00	3,29	4,77	64,09	98,59	1 : 2,02

f) Chinoliniumdichromat(VI) aus Monochrom(VI)säureester

Zu 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol werden 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 und 10 ml 0,45 m Chinolinlösung in CCl_4 gegeben, Nach dreieinhalb Stunden werden weitere 70 ml CCl_4 zugegeben, und 30 min später wird das Chinoliniumdichromat(VI) über G4g-Glasfritten abgesaugt. Die hellgelben Nadeln sind lichtempfindlich.

Ausbeute: 820 - 850 mg = 76 -79 % d. Th.

	% CrO ₃	% (ChiH) ₂ O	Σ Oxide	(ChiH) ₂ O : CrO ₃
	41,5	57,6		
	41,5	57,1		
M	41,5	57,3	98,8	1 : 2,00
	41,9	58,0		
	41,7	57,4		
M	41,8	57,7	99,5	1 : 2,00
	41,3	58,3		
	41,4	57,6		
M	41,4	57,9	99,3	1 : 1,98

g) Acridiniumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol werden mit 20 ml 0,225 m Acridinlösung in CCl₄ versetzt und zu der Lösung in ca 2 min 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ zugetropft. Nach 30 min wird das Acridiniumdichromat(VI) abgesaugt und mit ca 80 ml CCl₄ nitrobenzolfrei gewaschen. Die hellgelbe, leicht lichtempfindliche Substanz wirkt stark nießreizend.

Ausbeute: 1,29 g = 100 % d. Th.

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(AcH) ₂ O	ΣOxide	(AcH) ₂ O:CrO ₃
	34,4	53,27	3,49	4,78			
	34,4	53,27	3,42	4,73			
M	34,4	53,27	3,45	4,75	63,82	98,2	1 : 2,03
	34,4						
	34,4						
M	34,4	54,09	3,58	4,89	65,7	100,1	1 : 1,97
	34,4						
	34,4						
M	34,4	53,27	3,65	4,78	64,23	98,6	1 : 2,02

h) Pyridiniumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol werden mit 10 ml 0,45 m Pyridinlösung in CCl_4 versetzt. In ca 2 min werden unter heftigem Rühren 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 zugetropft. Danach werden weitere 10 ml CCl_4 zugegeben. Das ockerfarbige, lichtempfindliche Pyridiniumdichromat(VI) wird nach 30 min über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit ca 50 ml CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Ausbeute: 825 - 835 mg = 100 % d. Th.

	% CrO_3	% $(\text{PyH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{PyH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	53,0	46,8		
	53,0	46,9		
M	53,0	46,9	99,9	1 : 1,99
	53,2	46,7		
	53,2	46,2		
M	53,2	46,5	99,7	1 : 2,02
	53,1	46,7		
	53,2	46,8		
M	53,2	46,8	100,0	1 : 2,00

1) Chinoliniumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester

35 ml wassergesättigtes Nitrobenzol werden mit 10 ml 0,45 m Chinolinlösung in CCl_4 versetzt. In ca 2 min werden danach unter heftigem Rühren 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 zugetropft. Außerdem werden noch 10 ml CCl_4 zugegeben. Das gelbe, lichtempfindliche Chinoliniumdichromat(VI) wird nach 30 min über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit ca 50 ml CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Ausbeute: 1,04 g = 100 % d. Th.

	% CrO ₃	% (ChiH) ₂ O	Σ Oxide	(ChiH) ₂ O : CrO ₃
	42,0	57,5		
	42,1	57,8		
M	42,1	57,6	99,7	1 : 2,02
	41,8	58,0		
	41,8	57,8		
M	41,8	57,9	99,7	1 : 1,99
	41,9	57,5		
	41,9	58,3		
M	41,9	57,9	99,8	1 : 1,99

j) Pyrazoliumdichromat(VI) aus Dichrom(VI)säureester

Pyrazoliumdichromat(VI) ist in Nitrobenzol löslicher als ein Dichromat(VI) der anderen angeführten heterocyclischen Basen. Daher muß mehr CCl₄ zugesetzt werden als beim Pyridin, Acridin oder Chinolin. Das CCl₄ muß aber sehr langsam zugesetzt werden, da Pyrazoliumdichromat(VI) dazu neigt, als Flüssigkeit zu fallen.

300 mg Pyrazol werden in 35 ml wassergesättigtem Nitrobenzol gelöst und in ca 2 min 5 ml 0,44 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ zugetropft. Die Lösung wird in den Kühlschrank gestellt und nach je 20 min 10 ml CCl₄ zugegeben. Nachdem 50 ml CCl₄ zugegeben worden sind, wird noch 20 min gewartet, über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit CCl₄ nitrobenzolfrei gewaschen. Die hellorangenen Nadeln sind äußerst lichtempfindlich.

Ausbeute: 510 - 590 mg = 65 - 75 % d. Th.

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(PzH) ₂ O	ΣOxide	(PzH) ₂ O:CrO ₃
	56,2	20,26	2,70	15,92			
	56,4	20,42	2,94	15,92			
M	56,3	20,34	2,82	15,92	43,5	99,8	1 : 1,99

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(PzH) ₂ O	ΣOxide	(PzH) ₂ O:CrO ₃
	56,5						
	56,4						
M	56,5	20,26	2,51	15,73	43,3	99,8	1 : 2,01
	56,0						
	56,1						
M	56,1	20,26	2,80	15,73	43,3	99,4	1 : 2,00

Die Reihe der Vorschriften für Chromate(VI) durch direkte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester mit Basen läßt sich mühelos weiter fortsetzen. Die verschiedenen Basen müssen nur in richtiger Menge im Verhältnis zum Ester eingesetzt werden.

VII. Indirekte Hydrolyse der Chrom(VI)säureester in Gegenwart von Chromaten(VI)

Die Hydrolyse der Chrom(VI)säureester in Gegenwart von Chromaten(VI) wurde nur in Nitrobenzol-CCl₄-Gemischen vorgenommen. Bei dieser Reaktion zeigen sich Unterschiede, je nachdem ob in Nitrobenzol unlösliche Chromate(VI), in Nitrobenzol wenig lösliche und in Nitrobenzol gut lösliche Chromate(VI) eingesetzt werden.

VII A In Nitrobenzol unlösliche Chromate(VI)

In Nitrobenzol sind die Mono- und Dichromate(VI) der Alkalimetalle unlöslich. Die entsprechenden Chromate(VI) wurden in Nitrobenzol aufgeschlemmt und die Monochrom(VI)säureesterlösung im Verhältnis Chromat(VI) : Monochrom(VI)säureester gleich 1 : 4 hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde der Bodenkörper abgesaugt, und versucht, aus der Lösung noch Substanz mit CCl₄ auszufällen.

Kaliummonochromat(VI) reagiert an der Oberfläche der Kristalle mit Monochrom(VI)säureester. Es wurden Substanzen erhalten, deren Zusammensetzung von der Größe der Kaliummonochromat(VI)-kristalle abhing. Die Zusammensetzung der Substanzen schwankte

zwischen der des Kaliummonochromats(VI) und des Kaliumdichromats(VI). Auch bei sehr fein gepulvertem Kaliummonochromat(VI) als Ausgangssubstanz wurde kein reines Kaliumdichromat(VI) erhalten.

Kaliumdichromat(VI) reagiert an der Oberfläche der Kristalle zu Substanzen, deren Zusammensetzung zwischen der des Kaliumdichromats(VI) und der des Kaliumtrichromats(VI) liegt. Auch hier besteht eine starke Abhängigkeit der Zusammensetzung des Hydrolyseproduktes vom Zerteilungsgrad der Ausgangssubstanz.

Auch Cäsiumdichromat(VI) reagiert an der Oberfläche der Kristalle zu Substanzen, deren Zusammensetzung zwischen der des $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (552 mg $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 50 ml wasser-gesättigtes Nitrobenzol + 100 ml trockenes Nitrobenzol + 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung) schwankt. Aus der Nitrobenzollösung lassen sich hier jedoch ca 40 mg Cäsiumtrichromat(VI) durch CCl_4 -Zusatz ausfällen.

VII B Wenig lösliche Chromate(VI)

Die Löslichkeit von verschiedenen Chromaten(VI) organischer Kationen in Nitrobenzol beträgt(20° C):

Monochromat(VI)			Dichromat(VI)		
	g CrO ₃ /l	Mol Chromat(VI)/l	g CrO ₃ /l	Mol Chromat(VI)/l	
tBA	5,5·10 ⁻³	5,5·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻²	6,5·10 ⁻⁵	
Py			0,98	4,9·10 ⁻³	
Ac			1·10 ⁻²	5·10 ⁻⁵	
Chi			3,6·10 ⁻¹	1,8·10 ⁻³	
TMA			4,3·10 ⁻²	2,15·10 ⁻⁴	
Pz			9,96	4,98·10 ⁻²	

Salze dieser Basen wurden für die Hydrolyse der Chrom(VI)-säureester in Gegenwart von Chromaten(VI) verwendet.

VII B 1 Hydrolyse in Gegenwart von tert-Butylammoniummonochromat(VI)

Das fast unlösliche tert-Butylammoniummonochromat(VI) muß in sehr feiner Verteilung vorliegen, um daraus tert-Butylammoniumdichromat(VI) darzustellen. Das wird am zweckmäßigsten dadurch erreicht, daß tert-Butylammoniummonochromat(VI) in der Lösung selbst dargestellt wird.

a) Darstellung von tert-Butylammoniumdichromat(VI)

5 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 werden in 150 ml wassergesättigtes Nitrobenzol gegeben und 5 ml 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 hinzugefügt. Nach drei Stunden werden dem in der Lösung aufgeschlemmten tert-Butylammoniummonochromat(VI) 20 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 zugefügt und die Lösungen weitere sechs Stunden gerührt. Danach werden die orangen etwas lichtempfindlichen Substanzen über G4g-Glasfritten abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Ausbeute: 730 - 750 mg = 88 - 90 % d. Th. bezogen auf tert-Butylamin

	% CrO_3	%(tBAH) $_2\text{O}$	Σ Oxide	(tBAH) $_2\text{O}$: CrO_3
	53,8	46,2		
	53,8	46,2		
M	53,8	46,2	100,0	1 : 1,91
	54,2	45,4		
	54,3	45,4		
M	54,3	45,4	99,7	1 : 1,97
	54,0	45,8		
	54,1	45,9		
M	54,1	45,8	99,9	1 : 1,94

b) Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)

Mit großen Dichrom(VI)säureester- oder Trichrom(VI)säureesterüberschüssen läßt sich aus tert-Butylammoniummonochromat(VI) tert-Butylammoniumtrichromat(VI) darstellen.

10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 werden in 160 ml wassergesättigtes Nitrobenzol gegeben und 10 ml 0,9 m tert-Butylaminlösung in CCl_4 zugefügt. Nach drei Stunden werden dem in der Lösung aufgeschlemmten tert-Butylammoniummonochromat(VI) 40 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 zugefügt. Nach 5 min (!) werden 150 ml CCl_4 zugefügt und nach eventuellem Animpfen mit tert-Butylammoniumtrichromat(VI) nach weiteren 25 min die entstandenen Substanzen über G4g-Glasfritten abgesaugt. Die rot-orangen, lichtempfindlichen Nadeln werden mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute: 1,5 g = 72 % d. Th. bezogen auf tert-Butylamin

	% CrO_3	% $(\text{tBAH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{tBAH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	64,2	35,7		
	64,2	35,8		
M	64,2	35,7	99,9	1 : 2,95
	64,4	35,6		
	64,4	35,5		
M	64,4	35,5	99,9	1 : 2,97
	64,4	35,5		
	64,5	35,4		
M	64,4	35,4	99,8	1 : 2,99

VII B 2 Hydrolyse von Monochrom(VI)säureester in Gegenwart von Dichromaten(VI)

a) Darstellung von Tetramethylammoniumtrichromat(VI)

418 mg feingepulvertes aus Wasser hergestelltes Tetramethylammoniumdichromat(VI) werden in 75 ml trockenem und 50 ml

wassergesättigtem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Dann werden 10 ml 0,46 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI) : Monochrom(VI)säureester = 1 : 4) zugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wird die gerührte Lösung über eine G4g-Glasfritte abgesaugt, um Dichromat(VI)reste und Zersetzungsprodukte zu entfernen. Nach Versetzen mit 150 ml CCl_4 wird mit Tetramethylammoniumtrichromat(VI) angeimpft. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank werden die entstandenen rot-orangen Nadeln abgesaugt und in 125 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Nach 15 min werden Di- und Trichromat(VI)reste sowie Zersetzungsprodukte über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und die Lösung mit 125 ml CCl_4 versetzt. Nach Animpfen mit Tetramethylammoniumtrichromat(VI) wird die Lösung für zwei Stunden in den Kühlschrank gestellt und danach die Substanz über eine G4g-Glasfritte abgesaugt.

Ausbeute: 355 - 365 mg = 67 % d. Th. bezogen auf Tetramethylammoniumdichromat(VI)

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(TMA) ₂ O	ΣOxide	(TMA) ₂ O:CrO ₃
	64,5						
	64,3						
M	64,4	20,52	5,29	6,12	35,1	99,5	1 : 3,02
	64,2						
	64,2						
M	64,2	20,52	5,31	6,12	35,1	99,3	1 : 3,01
	64,4	20,14	5,13	5,97			
	64,3	20,35	5,16	6,12			
M	64,4	20,24	5,15	6,05	34,6	99,0	1 : 3,06

b) Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)

417 mg feingepulvertes tert-Butylammoniumdichromat(VI) werden in 50 ml trockenem und 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Dann werden 10 ml 0,46 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI) : Monochrom(VI)säureester

gleich 1 : 4) zugegeben. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird die gerührte Aufschlemmung über eine G4g-Glasfritte abgesaugt, um Dichromat(VI)reste und Zersetzungsprodukte zu entfernen. Nach Versetzen mit 120 ml CCl_4 wird mit tert-Butylammoniumtrichromat(VI) angeimpft. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank werden die orange-roten Nadeln abgesaugt und in 100 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Nach 15 min werden Di- und Trichromat(VI)reste sowie Zersetzungsprodukte über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und die Lösung mit 120 ml CCl_4 versetzt. Nach Animpfen mit tert-Butylammoniumtrichromat(VI) wird die Lösung für zwei Stunden in den Kühlschrank gestellt und danach die Substanz über eine G3-Glasfritte abgesaugt.

Ausbeute: 289 - 290 mg = 53 - 54 % d. Th. bezogen auf tert-Butylammoniumdichromat(VI)

	% CrO_3	% $(\text{tBAH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{tBAH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	64,3	35,5		
	64,4	35,3		
M	64,4	35,3	99,7	1 : 3,00
	64,5	35,4		
	64,5	35,7		
M	64,5	35,5	100,0	1 : 2,98
	64,3	35,3		
	64,1	35,2		
M	64,2	35,2	99,4	1 : 3,00

c) Darstellung von Acridiniumtrichromat(VI)

660 mg Acridiniumdichromat(VI) werden in 50 ml wassergesättigtem und 100 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt und 10 ml 0,46 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI) : Monochrom(VI)säureester = 1 : 4) zugegeben. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird die gerührte Aufschlemmung über eine G4g-Glasfritte abgesaugt, um Dichromat(VI)reste, Acridiniumtrichromat(VI) und Zersetzungsprodukte zu entfernen. Nach Versetzen mit 150 ml CCl_4 wird die Lösung mit Acridiniumtrichro-

mat(VI) angeimpft. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank wird die gelb-orange Substanz abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Ausbeute: 270 - 280 mg = 35 - 36 % d. Th. bezogen auf Acridiniumdichromat(VI)

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(AcH) ₂ O	ΣOxide	(AcH) ₂ O:CrO ₃
	44,3						
	44,5						
M	44,4	47,38	3,26	4,32	57,1	101,5	1 : 2,93
	44,2						
	44,3						
M	44,3	47,85	3,27	4,37	57,7	102,0	1 : 2,89
	44,4						
	44,0						
M	44,2	46,54	3,24	4,21	56,1	100,3	1 : 2,97

Bei Versuchen, die erhaltene Substanz aus 150 ml trockenem Nitrobenzol umzufällen, wurde nur noch eine Ausbeute von ca 65 mg Acridiniumtrichromat(VI) erhalten.

d) Darstellung von Pyridiniumtrichromat(VI)

850 mg feingepulvertes Pyridiniumdichromat(VI) werden in 50 ml wassergesättigtem und 100 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Dann werden 20 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI) : Monochrom(VI)säureester = 1 : 4) zugegeben. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird die gerührte Aufschlemmung über eine G4g-Glasfritte abgesaugt, um Dichromat(VI)reste und Zersetzungsprodukte zu entfernen. Nach Versetzen mit 130 ml CCl_4 wird die Lösung für zwei Stunden in den Kühlschrank gestellt. Danach werden die orange-roten Nadeln abgesaugt und in 150 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Nach 15 min wird der unlösliche Teil abgesaugt und die Lösung mit 150 ml CCl_4 versetzt. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank wird das Pyridiniumtrichromat(VI) über eine G3-Glasfritte abgesaugt.

Ausbeute: 570 - 590 mg = 53 - 55 % d. Th. bezogen auf Pyridiniumdichromat(VI)

	% CrO ₃	% (PyH) ₂ O	Σ Oxide	(PyH) ₂ O : CrO ₃
	63,1	36,4		
	63,1	36,6		
M	63,1	36,5	99,6	1 : 3,05
	63,0	36,7		
	62,9	36,3		
M	63,0	36,5	99,5	1 : 3,04
	63,0	36,9		
	63,2	36,2		
M	63,1	36,6	99,7	1 : 3,04

e) Darstellung von Chinoliniumtrichromat(VI)

546 mg Chinoliniumdichromat(VI) werden in einer Mischung von 50 ml trockenem und 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Dann werden 10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ (Dichromat(VI) : Monochrom(VI)säureester = 1 : 4) zugegeben. Nach vierstündigem Rühren wird die Lösung über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und 125 ml CCl₄ zugegeben. Die Lösung wird mit Chinoliniumtrichromat(VI) angeimpft, und nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank werden die rotbraunen Nadeln über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und mit CCl₄ nitrobenzolfrei gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator wird die Substanz in 100 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt, die unlöslichen Anteile werden nach 10 min abgesaugt und zu der Lösung 125 ml CCl₄ zugegeben. Nach Animpfen mit Chinoliniumtrichromat(VI) wird die Lösung für zwei Stunden in den Kühlschrank gestellt, und danach die roten Nadeln abgesaugt und mit CCl₄ gewaschen.

Ausbeute: 580 - 600 mg = 87 - 91 % d. Th. bezogen auf Chinoliniumdichromat(VI)

	% CrO ₃	% (ChiH) ₂ O	Σ Oxide	(ChiH) ₂ O : CrO ₃
	50,5	47,2		
	50,5	48,0		
M	50,5	47,6	98,1	1 : 2,93
	50,4	47,3		
	50,4	46,8		
M	50,4	47,0	97,4	1 : 2,96
	50,5	47,1		
	50,5	47,4		
M	50,5	47,3	97,8	1 : 2,95

f) Versuch der Darstellung von Pyrazoliumtrichromat(VI)

Umfangreiche Versuche, aus Pyrazoliumdichromat(VI) und Monochrom(VI)säureester im Verhältnis Pyrazoliumdichromat(VI) : Ester = 1 : 4 in Nitrobenzol das Pyrazoliumtrichromat(VI) darzustellen, schlugen fehl. Es wurde keine kristalline Substanz erhalten, sondern nur Flüssigkeiten.

VII B 3 Hydrolyse von Dichrom(VI)säureester in Gegenwart von Dichromaten(VI)

a) Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)

553 mg tert-Butylammoniumdichromat(VI) werden in einer Mischung von 70 ml trockenem und 70 ml wassergesättigtem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden 5 ml 0,44 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ (Dichromat(VI) : Dichrom(VI)säureester = 1 : 1,5) zugefügt. Nach 15 min werden die Dichromat(VI)reste abgesaugt und zu der Lösung 170 ml CCl₄ zugefügt.

Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank wird das entstandene tert-Butylammoniumtrichromat(VI) über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und nach Waschen mit CCl₄ in 140 ml trockenem Nitrobenzol aufgelöst. Die Zersetzungsprodukte und Trichromat(VI)-

anteile werden abgesaugt und das Trichromat(VI) durch Zugabe von 170 ml CCl_4 ausgefällt. Nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank wird das braune Pulver abgesaugt und mit CCl_4 nitrobenzolfrei gewaschen.

Ausbeute: 400 - 410 mg. = 57 - 58 % d. Th. bezogen auf tert-Butylammoniumdichromat(VI)

	% CrO_3	% $(\text{tBAH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{tBAH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	64,5	34,7		
	64,6	35,1		
M	64,5	34,9	99,4	1 : 3,04
	64,6	35,0		
	64,6	35,3		
M	64,6	35,1	99,7	1 : 3,02
	64,8	34,9		
	64,7	34,4		
M	64,7	34,6	99,3	1 : 3,07

Trotz der befriedigenden Analysenergebnisse waren die Trichromate(VI), erkennbar an der tieferen Farbe, durch Zersetzungsprodukte stärker verunreinigt, als die bei der Reaktion mit dem Monochrom(VI)säureester entstandenen.

b) Darstellung von Pyridiniumtrichromat(VI)

830 mg Pyridiniumdichromat(VI) werden in eine Mischung von 50 ml wassergesättigtem und 100 ml trockenem Nitrobenzol eingetragen. Zu der Aufschlemmung werden 7,5 ml 0,44 m Dichrom(VI)-säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI) : Dichrom(VI)säureester = 1 : 1,5) zugegeben. Nach 15 min wird die Lösung durch eine G4f-Fritte gesaugt und mit 150 ml CCl_4 versetzt. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank wird das entstandene Pyridiniumtrichromat(VI) über eine G3-Glasfritte abgesaugt, in 150 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt. Die unlöslichen Anteile werden über eine G4g-Glasfritte abgesaugt und zu der Lösung 150 ml CCl_4 zugegeben. Die ausgefallenen rotbraunen

Nadeln werden wie beschrieben nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt und mit CCl_4 gewaschen.

Ausbeute: 670 - 680 mg = 64 - 65 % d.Th. bezogen auf Pyridiniumdichromat(VI)

	% CrO_3	% $(\text{PyH})_2\text{O}$	Σ Oxide	$(\text{PyH})_2\text{O} : \text{CrO}_3$
	63,0	36,8		
	63,1	36,6		
M	63,1	36,7	99,8	1 : 3,03
	62,9	36,3		
	63,1	36,6		
M	63,0	36,5	99,5	1 : 3,04
	63,1	36,8		
	63,1	36,8		
M	63,1	36,8	99,9	1 : 3,02

Die rotbraunen Nadeln sind deutlich tiefer gefärbt als die Trichromate(VI) aus Pyridiniumdichromat(VI) und Monochrom(VI)-säureester.

VII B 4 Hydrolyse von Trichrom(VI)säureester in Gegenwart von Dichromaten(VI)

a) Darstellung von tert-Butylammoniumtrichromat(VI)

538 mg tert-Butylammoniumdichromat(VI) werden in 50 ml wasser-gesättigtem und 75 ml trockenem Nitrobenzol aufgeschlemmt und 5 ml 0,45 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI): Trichrom(VI)säureester = 1 : 1,5) zugegeben. Nach 15 min wird vom Ungelösten und von Zersetzungsprodukten abgesaugt und zu der Lösung 150 ml CCl_4 zugegeben. Nach zwei Stunden Stehen im Kühlschrank wird das entstandene tert-Butylammoniumtrichromat über eine G4g-Glasfritte abgesaugt. Nach Aufschlemmen in 125 ml trockenem Nitrobenzol wird vom Ungelösten abfiltriert und das Trichromat(VI) erneut mit 150 ml CCl_4 ausgefällt.

Ausbeute: 315 - 330 mg = 46 - 48 % d. Th. bezogen auf
tert-Butylammoniumdichromat(VI)

	% CrO ₃	% (tBAH) ₂ O	Σ Oxide	(tBAH) ₂ O : CrO ₃
	64,7	35,3		
	64,7	34,8		
M	64,7	35,0	99,7	1 : 3,04
	64,9	35,0		
	64,8	35,0		
M	64,8	35,0	99,8	1 : 3,04
	64,3	34,7		
	64,6	34,4		
M	64,5	34,6	99,1	1 : 3,06

Die Substanz besteht aus einem dunkelbraunen Pulver.

b) Versuch der Darstellung von Pyridiniumtrichromat(VI)

Bei der Umsetzung von 546 mg Pyridiniumdichromat(VI) in einer Mischung von 50 ml trockenem und 50 ml wassergesättigtem Nitrobenzol mit 5 ml 0,44 m Trichrom(VI)säureesterlösung in CCl₄ (Dichromat(VI) : Trichrom(VI)säureester = 1 : 1,5) fiel bei Zugabe von 100 ml CCl₄ nur noch eine schmierige nicht absaugbare schwarze Masse aus.

VII B 5 Hydrolyse in Gegenwart von Trichromaten(VI)

Bei der Hydrolyse von Mono- und Dichrom(VI)säureesterlösungen in Gegenwart von Trichromaten(VI) wurden nur die entsprechenden Trichromate(VI), zum Teil stark durch Zersetzungsprodukte verunreinigt, zurückerhalten.

Beim Einsatz von Trichrom(VI)säureester im Verhältnis Trichromat(VI) : Trichrom(VI)säureester = 1 : 4 = Baseoxid : CrO₃ = 1 : 15 konnte bei den Tetramethylammonium-, tert-Butylammonium- und Pyridiniumtrichromaten(VI) nur noch Flüssigkeit ausgefällt werden.

VII C In Nitrobenzol gut lösliche Chromate(VI)

Als Beispiele für in Nitrobenzol gut lösliche Chromate(VI) sollten die Chromate(VI) der Base Tetra-n-butylammoniumhydroxid verwendet werden, da sich Tetra-n-butylammoniumsalze gut in organischen, dem Nitrobenzol verwandten, Lösungsmitteln lösen, z. B. Tetra-n-butylammoniumbromid in Benzol [28].

Eine Entwässerung des bei $13,6^{\circ}\text{C}$ schmelzenden Hydrats des Tetra-n-butylammoniummonochromates(VI), $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{CrO}_4 \cdot 68\text{H}_2\text{O}$, schlug fehl, zum Teil fiel schon aus den alkalischen Schmelzen des eingedampften Hydrats das Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) kristallwasserfrei aus. Aus diesem Grunde wurde Tetra-n-butylammoniummonochromat(VI) nicht als Ausgangssubstanz verwendet.

Da das Kation von Oxydationsmitteln in Lösung langsam zersetzt wird, wurde nur der sehr schnell hydrolysierende Dichrom(VI)-säureester verwendet und nicht der langsam hydrolysierende Monochrom(VI)säureester oder der sich sehr schnell zersetzende Trichrom(VI)säureester.

VII C 1 Versuch der Darstellung des Tetra-n-butylammoniumtrichromates(VI)

Versuche, das Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) in Nitrobenzol- CCl_4 -Gemischen aus Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) und Dichrom(VI)säureester darzustellen, schlugen fehl. Es konnte immer nur eine rote Flüssigkeit ausgefällt werden, die nicht kristallisierte.

VII C 2 Darstellung von Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI)

a) Ausgangssubstanz Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI)

787 mg des aus wässriger Lösung dargestellten Tetra-n-butylammoniumdichromates(VI) werden in eine Mischung von 5 ml was-sergesättigtem und 20 ml trockenem Nitrobenzol eingetragen. Nachdem sich das Dichromat(VI) gelöst hat, werden 5 ml 0,45 m Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Dichromat(VI) : Dichrom(VI)-säureester = 1 : 2) zugegeben und nach 15 min 100 ml CCl_4 zu-

gefügt. Das ausgefallene rotbraune Öl (Tetrachromat(VI) und Zersetzungsprodukte) wird abgesaugt und die Lösung in den Kühlschrank gestellt. Nach Zugabe von Impfkristallen werden alle 20 min 10 ml CCl_4 bis zum Verhältnis Nitrobenzol : CCl_4 gleich 1 : 8,2 zugegeben. Das rote noch etwas verunreinigte Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI) (ca 550 mg = 54 % d. Th.) kann aus Nitrobenzol umgefällt werden. Der Lösung in 25 ml trockenem Nitrobenzol werden dann 90 ml CCl_4 zugefügt und die ersten Anteile Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI), die als Öl ausfallen, werden über Fritten abgesaugt. Der Lösung werden dann schrittweise weitere 110 ml CCl_4 zugefügt (Nitrobenzol : CCl_4 = 1 : 8).

Ausbeute: 280 mg = 28 % d. Th. bezogen auf Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI)

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(TnBA) ₂ O	ΣOxide	(TnBA) ₂ O:CrO ₃
	44,4						
	44,4						
M	44,4	43,19	8,26	3,28	56,3	100,7	1 : 3,95
	44,3						
	44,3						
M	44,3	42,56	8,19	3,28	55,2	99,8	1 : 4,00
	44,4						
	44,4						
M	44,4	42,69	8,28	3,28	55,6	100,0	1 : 4,00

b) Ausgangssubstanz Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI)

1,8 g aus wässriger Lösung dargestelltes Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) werden in einer Mischung von 5 ml wassergesättigtem und 20 ml trockenem Nitrobenzol aufgelöst und 5 ml Dichrom(VI)säureesterlösung in CCl_4 (Trichromat(VI) : Dichrom(VI)-säureester = 1 : 1) zugegeben. Nach 15 min werden 80 ml CCl_4 zugefügt, die entstandene rotbraune Flüssigkeit abgesaugt und die Lösung nach Animpfen mit Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI) in den Kühlschrank gestellt. Alle 20 min werden bis

zum Verhältnis Nitrobenzol : $\text{CCl}_4 = 1 : 8,2$ je 10 ml CCl_4 zugesetzt. Die roten Kristalle werden abgesaugt und mit CCl_4 gewaschen. Die Substanz (1,43 g = 70 % d. Th.) kann aus Nitrobenzol umgefällt werden. Nach Auflösen in 25 ml trockenem Nitrobenzol werden 70 ml CCl_4 zugegeben, die entstandene rote Flüssigkeit abgesaugt und die Lösung nach Animpfen in den Kühlschrank gestellt. Alle 20 min werden noch je 10 ml CCl_4 bis zum Verhältnis Nitrobenzol : $\text{CCl}_4 = 1 : 8$ zugegeben.

Ausbeute: 550 mg = 27 % d. Th.

	% CrO_3	
	44,3	
	44,3	
M	44,3	
	44,3	
	44,4	
M	44,4	berechnet: 44,4 % CrO_3
	44,4	
	44,4	
M	44,4	

VII C 3 Versuch der Darstellung von Tetra-n-butylammonium-pentachromat(VI)

Trotz intensiver Versuche das Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI) mit Chrom(VI)säureestern umzusetzen, wurde kein Pentachromat(VI) erhalten. Bei geringen Dichrom(VI)säureesterüberschüssen kristallisierte unverändertes Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI) aus, bei großen Di- oder Trichrom(VI)säureesterüberschüssen fielen nur noch Zersetzungsprodukte.

VIII. Deutung der Versuchsergebnisse

Außer dem bisher bekannten Monochrom(VI)säureester existieren noch der Dichrom(VI)- und der Trichrom(VI)säureester. Die IR-Diagramme, vergl. Abb. 1 - 4, haben ergeben, daß die Bindung zwischen Alkohol und Chrom in allen drei Estern gleich ist. Die bei den Polychrom(VI)säureestern zusätzlich auftretenden IR-Banden entsprechen den in Di- und Trichromaten(VI) zusätzlich auftretenden Banden im Vergleich zum Monochromat(VI).

Große Unterschiede bestehen in der Beständigkeit zwischen dem Mono- und den Polychrom(VI)säureestern. Die Beständigkeit nimmt mit steigender Kettenlänge ab.

Bei der Veresterung von CrO_3 mit Alkohol entstehen je nach Verhältnis von CrO_3 : Alkohol immer Gemische zwischen Monochrom(VI)säureester und freiem Alkohol, oder bei Alkoholunterschluß wie in dieser Arbeit zwischen Mono- und Polychrom(VI)säureester.

Bedingt durch die größere Beständigkeit lassen sich nur Monochrom(VI)säureesterlösungen frei von Polychrom(VI)säureester durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 darstellen. Aus diesen lassen sich leicht durch Zugabe von CrO_3 in Gegenwart von Wasser Polychrom(VI)säureesterlösungen darstellen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Di- und Trichrom(VI)säureesterlösungen waren Gemische, wahrscheinlich enthielten die Dichrom(VI)säureesterlösungen Anteile an Trichrom(VI)säureester und die Trichrom(VI)säureesterlösungen Anteile von Dichrom(VI)säureester. Die geringe Beständigkeit und die leichte Überführbarkeit ineinander machen den Versuch einer Reindarstellung von Di- und Trichrom(VI)säureesterlösungen sinnlos.

Die verschiedenartigen Ergebnisse der Hydrolyse des Mono-, des Di- und des Trichrom(VI)säureesters sowohl mit Basen, als auch mit Chromaten(VI) lassen sich ohne weiteres erklären, wenn die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Estern, dem Alkohol und den verschiedenen Chromaten(VI) angenommen wird. Da das Gleichgewicht sich über mehrere Phasen erstreckt, ist außer dem Verhältnis Base : Cr(VI) : Alkohol auch die Löslichkeit der festen Phase, der Chromate(VI) aus-

schlaggebend. Über die Gleichgewichtslage in der flüssigen Phase können keine Aussagen gemacht werden.

Ein Vergleich der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters mit denen der Polychrom(VI)säureester zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ester verschieden groß sind. Polychrom(VI)-säureester hydrolysieren sehr schnell, während der Monochrom(VI)säureester so langsam reagiert, daß sich die Einstellung des Mehrphasengleichgewichtes präparativ verfolgen läßt.

Es zeigt sich, daß der Monochrom(VI)säureester im sauren, neutralen und basischen Milieu verschieden schnell reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei in der Reihenfolge $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-$ ab. Diese Aussage läßt sich durch eine Reihe von Ergebnissen stützen:

- 1) Nach drei Stunden ist bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)-säureesters mit Pyridin der Gleichgewichtszustand erreicht, beim tert-Butylamin nach sechs Stunden noch nicht. Vorausgesetzt wird hier allerdings, daß die Pk-Differenzen des wässrigen Systems zwischen Pyridin und tert-Butylamin im organischen Medium bestehen bleiben.
- 2) Nahezu sämtliche Vorschriften für Polychromate(VI), bei denen der Monochrom(VI)säureester mit Basen oder mit Chromaten(VI) umgesetzt wird, versagen, wenn die Wassermenge wesentlich gekürzt wird. Eine Ausnahme bilden die Dichromate(VI) von Pyridin, Chinolin und Acridin, bei denen nur die Ausbeute sinkt.
- 3) Die Aussage steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vorversuche, daß bei abnehmender Wasserkonzentration das Entstehen von Pyridiniumtrichromat(VI) unterdrückt wird und sie erklärt, daß verschiedene Ergebnisse erhalten werden je nach Reihenfolge und Geschwindigkeit der Reagenszugabe.
- 4) Auch die in der Literatur erwähnte [14] Beobachtung, daß starke Basen die Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters hemmen, fügt sich in den Zusammenhang ein.

Ein Vergleich der Hydrolyseprodukte des Monochrom(VI)säureesters bei einer Reaktionszeit von 14 Stunden mit denen des Di- und Trichrom(VI)säureesters zeigt den Einfluß der geringeren Alkoholkonzentration auf das Mehrphasengleichgewicht.

Bei der Hydrolyse der Di- und Trichrom(VI)säureester mit Basen ergeben sich Unterschiede, ob die Base vorgelegt wird oder der Ester. Bei vorgelegtem Ester haben die Hydrolyseprodukte einen etwas niedrigeren Kondensationsgrad als bei vorgelegter Base. Das ist nur durch die Annahme zu erklären, daß durch Wasser die Cr-O-Cr-Bindung im Dichrom(VI)säureester schneller gespalten wird, während OH^- -Ionen bevorzugt die Esterbindung angreifen. Beim Trichrom(VI)säureester wird auch bei vorgelegter Base zuerst eine Cr-O-Cr-Brücke zerschlagen, so daß beim Verhältnis 2 Base : 3 CrO_3 im Ansatz nur ein Dichromat(VI) ausgefällt wird. Aber auch hier liegen die Kondensationsgrade bei vorgelegter Base etwas höher als bei vorgelegtem Ester.

P_k -Differenzen der Base spielen nur bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters eine Rolle. Da bei einer stärkeren Base weniger freies H_2O und dafür mehr OH^- -Ionen in der Lösung vorhanden sind, wird die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters durch P_k -Differenzen stark beeinflusst. Bei der Hydrolyse des Monochrom(VI)säureesters in Gegenwart von Chromaten(VI) spielen P_k -Differenzen von mehreren Zehnerpotenzen keine Rolle, wenn nur Dichromate(VI) eingesetzt werden, da die Dichromate neutral oder schwach sauer reagieren. Bei den sehr schnell hydrolysierenden Di- und Trichrom(VI)säureestern spielen die P_k -Differenzen zwischen Pyridin und tert-Butylamin keine Rolle. Die geringfügigen Unterschiede zwischen den bei gleichem Verhältnis Base : Ester gefällten Produkte können durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen und die unterschiedlichen Löslichkeiten der Chromate(VI) erklärt werden.

Das Fehlschlagen der Darstellung eines Pyrazoliumtrichromates(VI) hat wahrscheinlich seine Ursache in der geringen Basizität, $\text{P}_k = 11,5$. Die längerkettigen Anionen werden offensichtlich durch starke Basen stabilisiert. Auch in wässriger Lösung ist bis jetzt die Darstellung von Tetrachromaten(VI) nur von Basen $\text{P}_k < 5$ gelungen [1].

Der Fehlschlag, ein Tetrachromat(VI) von den Basen Pyridin, tert-Butylamin und Tetramethylammoniumhydroxid darzustellen, beruht neben dem erwähnten Stabilisierungseffekt auf dem Löslichkeitsverhalten der Chromate(VI) in Nitrobenzol.

Base	Dichromat(VI)		Trichromat(VI)	
	g CrO ₃ /l	Mol/l	g CrO ₃ /l	Mol/l
TMA	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	4,26	$1,4 \cdot 10^{-2}$
tBA	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-4}$	2,6	$0,87 \cdot 10^{-2}$
Ac	$1 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,23	$0,077 \cdot 10^{-2}$
Py	$99 \cdot 10^{-2}$	$49,5 \cdot 10^{-4}$	3,08	$1,03 \cdot 10^{-2}$
Chi	$36 \cdot 10^{-2}$	$18 \cdot 10^{-4}$	4,27	$1,42 \cdot 10^{-2}$

Die Löslichkeit der Chromate(VI) nimmt mit steigender Kettenlänge des Anions in Nitrobenzol stark zu, so daß aus dem mehrphasigen Gleichgewicht Salze mit niederkettigen Anionen ausfallen.

Im wässrigen System, wo ähnliche Verhältnisse herrschen, wird das Problem der Tetrachromat(VI)synthese dadurch gelöst, daß große Cr(VI)-Überschüsse zugegeben werden, um das Gleichgewicht soweit zu verändern, daß Tetrachromate(VI) auskristallisieren. Das ist im organischen Lösungsmittel nicht möglich. Bei der Hydrolyse des Trichrom(VI)säureesters hat sich zwar gezeigt, daß bei großem Esterüberschuß keine Trichromate(VI) mehr ausfallen, allerdings auch keine Tetrachromate(VI), weil die Lösungen sich zu stark zersetzen. Auch bei der Umsetzung von Trichromaten(VI) mit großen Trichrom(VI)säureesterüberschüssen wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Im Gegensatz zu den Chromaten(VI) der Basen Pyridin, Chinolin, Acridin, tert-Butylamin und Tetramethylammoniumhydroxid nimmt die Löslichkeit in Nitrobenzol-CCl₄-Gemischen bei den Tetra-n-butylammoniumchromaten(VI) mit steigender Kettenlänge ab.

Löslichkeiten in Mol Chromat(VI)/1 Lösungsmittelgemisch

Nitrobenzol: CCl_4 Dichromat(VI) Trichromat(VI) Tetrachromat(VI)

1 : 6,0	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$0,744 \cdot 10^{-3}$	$0,176 \cdot 10^{-3}$
1 : 5,5	$3,11 \cdot 10^{-3}$	$0,941 \cdot 10^{-3}$	$0,227 \cdot 10^{-3}$
1 : 5,0	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$0,414 \cdot 10^{-3}$
1 : 4,5	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$0,596 \cdot 10^{-3}$
1 : 4,0	$9,67 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$0,972 \cdot 10^{-3}$
1 : 3,5	$16,9 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$

Dadurch wird eine Synthese des Tetra-n-butylammoniumtetrachromates(VI) im organischen System nach den Reaktionsgleichungen



R = tert-Butyl

beim Einsatz der entsprechenden äquimolaren Mengen möglich.

Das Fehlschlagen der Versuche, aus organischem Medium das Tetra-n-butylammoniumpentachromat(VI) und das Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) darzustellen, hat verschiedene Ursachen. Beim Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) ist wie beim Dichromat(VI) die Löslichkeit in Nitrobenzol so groß (beim Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) > 1 g pro ml Nitrobenzol), daß bei CCl_4 -Zusatz eine Entmischung in eine Nitrobenzol- CCl_4 -Phase, die an Chromat(VI) gesättigt ist, und eine flüssige Chromat(VI)-phase die an Nitrobenzol- CCl_4 gesättigt ist, eintritt. Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) kann nicht aus Nitrobenzol- CCl_4 -Gemischen umgefällt werden. Dabei fällt immer nur eine Flüssigkeit aus. Beim Umfällen von reinem Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) in Nitrobenzol- CCl_4 gelingt es dabei noch nach Stunden von mehreren Tagen im Kühlschrank einen Teil der ausgefallenen roten Flüssigkeit zur Kristallisation zu bringen.

Die Ursache für das Mißlingen der Darstellung des Tetra-n-butylammoniumpentachromates(VI) liegt in dem zu geringen Löslichkeitsunterschied zum Tetrachromat(VI). Bevor das Löslichkeitsprodukt des Pentachromates(VI) in der sich im Gleichge-

wicht zwischen verschiedenen Polychromaten(VI) befindenden Lösung erreicht wird, wird das Löslichkeitsprodukt des Tetrachromates(VI) überschritten.

Ein Vergleich der Löslichkeiten der Tetramethyl- und Tetra-n-butylammoniumchromate(VI) zeigt, daß die hohe Löslichkeit und damit die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Kettenlänge des Anions durch das größere Kation bedingt ist. Es ist daher äußerst wahrscheinlich, daß noch größere Kationen wie Tetra-n-amylammonium- und Tetra-n-hexylammonium- eine noch größere Löslichkeit der Chromate(VI) in Nitrobenzol bedingen und damit einen größeren Löslichkeitsunterschied zwischen Tetrachromat(VI) und Pentachromat(VI), so daß bei diesen Basen die Synthese eines Pentachromates(VI) im organischen Medium möglich sein kann.

Bemerkenswerterweise nimmt die Löslichkeit der Tetra-n-butylammoniumchromate(VI) in wässriger Lösung ab:

Monochromat(VI) Dichromat(VI) Trichromat(VI) Tetrachromat(VI)

> 2 m $8,1 \cdot 10^{-2}$ m $7,4 \cdot 10^{-3}$ m > Trichromat

Die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Kettenlänge des Anions bis zu einem Minimum bei großen Kationen wie Tetra-n-butylammonium steht im Einklang mit der Tatsache, daß

- 1) Mit wachsender Kationengröße die Löslichkeit der Chromate(VI) abnimmt.
- 2) Mit wachsender Kationengröße längerkettige Chromate(VI) weniger löslich werden als kürzerkettige.

Löslichkeit der Alkalichromate(VI) in Wasser bei 30° C in Mol/1000 g Wasser:

Kation	Monochromat(VI)	Dichromat(VI)
Li	7,58 ⁺ [23]	8,11 ⁺⁺ [1]
Na	5,36 ⁺⁺⁺ [1]	7,49 [1]
K	3,35 [1]	0,624 [1]
Rb	2,76 [1]	0,246 [1]
Cs	2,32 [1]	0,0113 [1]

⁺ Bodenkörper $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ⁺⁺ Bodenkörper $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

⁺⁺⁺ Bodenkörper $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Das Tetra-n-butylammoniumkation ist so groß, daß das Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) am wenigsten löslich ist. Die Darstellung kann daher nach der Gleichung



durch Umsatz äquimolarer Mengen Dichromat(VI) mit CrO_3 in Wasser erfolgen.

Da anzunehmen ist, daß bei einer weiteren Vergrößerung des Kations das Löslichkeitsminimum zum Tetrachromat(VI) verschoben wird, wird bei den Kationen Tetra-n-amyllammonium-, Tetra-n-hexylammonium- oder größeren die Synthese eines schwerlöslichen Tetrachromates(VI), das sich unersetzt mit Tetrachromat(VI) als Bodenkörper umkristallisieren läßt und eines Pentachromates(VI) auch in wässriger Lösung möglich sein.

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß sich alle in organischem Medium dargestellten Polychromate(VI), aus dem organischen Medium unersetzt umfällen lassen. Das zeigt die Stabilität der Anionen bei Abwesenheit von Reaktionspartnern wie Wasser oder Alkohol, die zu einer Dissoziation des Anions in einer Gleichgewichtsreaktion führen.

IX. Analytik

Cr(VI) wurde in schwefelsaurer Lösung durch Titration mit n/50 Fe(II)-Salzlösung unter Verwendung von Na-N-Methyldi-phenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator [24] bestimmt. Die verwendeten Basen und tert-Butanol beeinflussen die ferro-metrische Titration nicht. Zur Bestimmung der Esterkonzentration wurde die Esterlösung mit 2 n NaOH versetzt und der Ester bei intensivem Rühren in mehreren Stunden verseift. Die Verseifung geht im stark Alkalischen sehr langsam vor sich. Das Lösungsmittel wurde erst nach Beendigung der Verseifung (farbloses Lösungsmittel) im Vakuum abgezogen. Wird das Lösungsmittel abgezogen, wenn der Ester nicht oder nicht restlos verseift ist, so ergeben sich, bedingt durch den Dampfdruck [25] des Monochrom(VI)säure-di-tert-butylesters, Fehler bis zu 10 %.

Die Basen NH_3 , n-Butylamin, tert-Butylamin, Pyridin und Chinolin wurden nach Kjeldahl bestimmt [26]. Zur Rücktitration der unzersetzt überdestillierten Basen wurde n/10 NaOH verwendet. NH_3 , n-Butylamin und tert-Butylamin wurden gegen Methylrot titriert. Chinolin und Pyridin wurden konduktometrisch erfaßt [27]. Ein Teil der Pyridinwerte wurde potentiometrisch mit einer durch Einwaagen geeichten Glaselektrode bestimmt. Die C-H-N-Bestimmungen wurden vom Organischen Institut der TU-Berlin durchgeführt.

Zur weiteren Charakterisierung der Substanzen wurden in vielen Fällen IR-Spektren aufgenommen. Die Spektren haben die analytischen Ergebnisse bestätigt.

X. Anhang

X A Tabellen der Vorversuche

Versuch 1

$T = 21^\circ \text{C}$, 10 ml 0,42 m Monochrom(VI)säureester/ CCl_4 + 10 ml 0,42 m H_2O /Aceton + wechselnde ml 0,42 m Pyridin/ CCl_4 , Reaktionszeit 10 min.

Tabelle 1:

Im Ansatz	Im Ergebnis				
	Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide (PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 1,33	53,1	45,9	99,0	1 : 2,04	gelb
2 : 2,00	52,3	46,0	98,3	1 : 2,00	gelb
2 : 2,86	52,8	45,6	98,4	1 : 2,04	gelb
2 : 3,33	53,0	47,8	100,8	1 : 1,95	gelb
2 : 4,00	53,5	46,7	100,2	1 : 2,02	gelb
2 : 5,00	53,4	46,7	100,1	1 : 2,02	gelb
2 : 5,72	52,9	46,7	99,6	1 : 2,00	gelb
2 : 6,66	56,2	43,0	99,1	1 : 2,30	hellbraun
2 : 8,00	59,2	43,0	98,5	1 : 2,71	braun

Versuch 2

T = 23° C, 10 ml 0,42 m Monochrom(VI)säureester/ CCl_4 + 20 ml Aceton (0,42 m H_2O ; 2,1 m tert-Butanol) + wechselnde ml 0,42 m Pyridin/ CCl_4 , Reaktionszeit 4 h.

Tabelle 2:

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	% CrO_3	%(PyH) $_2\text{O}$	ΣOxide	(PyH) $_2\text{O}:\text{CrO}_3$	Farbe
2 : 1,00	52,5	46,0	98,5	1 : 2,01	gelb
2 : 1,11	52,7	46,0	98,7	1.: 2,02	gelb
2 : 1,25	53,3	46,2	99,5	1 : 2,04	gelb
2 : 1,43	53,2	46,0	99,2	1 : 2,04	gelb
2 : 1,67	52,8	45,4	98,2	1 : 2,05	gelb
2 : 1,82	53,2	46,0	99,2	1 : 2,04	gelb
2 : 2,00	52,5	45,5	98,0	1 : 2,03	orange
2 : 2,22	53,1	45,5	98,6	1 : 2,06	orange
2 : 2,50	54,8	45,2	100,0	1 : 2,12	orange
2 : 2,86	53,2	44,4	97,6	1 : 2,11	orange
2 : 3,33	52,0	44,4	96,0	1 : 2,08	braun
2 : 4,00	53,2	43,3	96,5	1 : 2,16	braun
2 : 5,00	53,3	44,3	97,6	1 : 2,12	braun
2 : 5,72	53,3	42,7	96,0	1 : 2,20	braun
2 : 6,67	53,7				braun
2 : 8,00	54,2				braun
2 : 10,00	53,8				braun
2 : 13,33	53,3				braun
2 : 20,00	53,0				braun

Versuch 3: Änderung der Wasserkonzentration

10 ml 0,45 m Ester/ CCl_4 + 10 ml Aceton wechselnder Wasserkonzentration + wechselnde ml 0,45 m Pyridin/ CCl_4 + CCl_4 bis zum Verhältnis CCl_4 : Aceton = 2 : 1, Reaktionszeit 30 min, Raumtemperatur 20 - 22° C.

Tabelle 3a: 1,8 m H_2O in Aceton

Es fiel nur Flüssigkeit

Tabelle 3b: 1,35 m H₂O in Aceton

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	52,8	45,9	98,7	1 : 2,03	gelb
2 : 2,86			Flüssigkeit		
2 : 3,33			Flüssigkeit		
2 : 4,00	52,7	Substanz + Flüssigkeit			gelb
2 : 5,00	52,9	Substanz + Flüssigkeit			gelb
2 : 5,72		Flüssigkeit			
2 : 6,67		Flüssigkeit			
2 : 8,00	62,5	Substanz + Flüssigkeit			rot

Tabelle 3c: 0,9 m H₂O in Aceton

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	52,5	46,7	99,2	1 : 1,98	gelb
2 : 2,86	52,0	46,7	98,7	1 : 1,96	gelb
2 : 3,33	52,7	45,8	98,5	1 : 2,03	gelb
2 : 4,00	52,9	46,0	98,9	1 : 2,03	gelb
2 : 5,00	52,8	47,0	99,8	1 : 1,98	gelb
2 : 5,72	52,8	46,8	99,5	1 : 1,99	gelb
2 : 6,67	62,3	37,0	99,2	1 : 2,97	rot
2 : 8,00	62,2	37,2	99,4	1 : 2,95	rot

Tabelle 3d: 0,675 m H₂O in Aceton

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	52,8	46,8	99,6	1 : 1,99	gelb
2 : 2,86	52,4	46,9	99,3	1 : 1,97	gelb
2 : 3,33	53,1	46,7	99,8	1 : 2,00	gelb
2 : 4,00	56,1	44,1	100,2	1 : 2,25	rot
2 : 5,00	55,9	44,0	99,9	1 : 2,23	rot
2 : 5,72	56,1	43,9	100,0	1 : 2,30	rot
2 : 6,67	61,1	38,6	99,7	1 : 2,79	rot
2 : 8,00	61,8	37,0	98,8	1 : 2,94	rot

Tabelle 3e: 0,45 m H₂O in Aceton

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,2	46,9	100,1	1 : 2,00	gelb
2 : 2,86	53,4	46,9	100,3	1 : 2,01	gelb
2 : 3,33	53,2	46,5	99,7	1 : 2,02	gelb
2 : 4,00	53,1	46,8	99,9	1 : 2,00	gelb
2 : 5,00	59,1	40,4	99,5	1 : 2,58	rot
2 : 5,72	53,3	46,3	99,6	1 : 2,03	gelb
2 : 6,67	53,1	46,7	99,8	1 : 2,00	gelb
2 : 8,00	61,6	38,2	99,8	1 : 2,84	rot

Tabelle 3f: 0,3375 m H₂O in Aceton

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	52,9	46,9	99,8	1 : 1,99	gelb
2 : 2,86	52,9	44,4	97,3	1 : 2,10	gelb
2 : 3,33	53,3	46,0	99,3	1 : 2,04	gelb
2 : 4,00	53,0	47,0	100,0	1 : 1,99	gelb
2 : 5,00	53,0	47,2	100,2	1 : 1,98	gelb
2 : 5,72	55,4	44,5	99,9	1 : 2,20	gelb-orange
2 : 6,67	58,0	41,5	99,5	1 : 2,46	rot
2 : 8,00	62,3				rot

Tabelle 3g: 0,225 m H₂O in Aceton

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,2	47,1	100,3	1 : 1,99	gelb
2 : 2,86	53,1	46,8	99,9	1 : 2,00	gelb
2 : 3,33	53,2	47,1	100,3	1 : 1,99	gelb
2 : 4,00	52,9	47,0	99,9	1 : 1,98	gelb
2 : 5,00	52,9	47,0	99,9	1 : 1,98	gelb
2 : 5,72	53,0	46,7	99,7	1 : 2,00	gelb
2 : 6,67	53,2	46,6	99,8	1 : 2,01	gelb-orange
2 : 8,00	61,9				rot

Versuch 4: Änderung des Verhältnisses Aceton : CCl_4

10 ml 0,45 m Ester/ CCl_4 + 10 ml 0,45 m H_2O /Aceton + wechselnde ml 0,45 m Pyridin/ CCl_4 , mit CCl_4 u. Aceton auf konstantes Verhältnis gebracht, Reaktionszeit 30 min, $T = 20 - 22^\circ \text{C}$, Vergleich mit 3e.

Tabelle 4a: Aceton : $\text{CCl}_4 = 2 : 2$

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	% CrO_3	%(PyH) $_2\text{O}$	ΣOxide	(PyH) $_2\text{O}:\text{CrO}_3$	Farbe
2 : 2,00	53,0	46,8	99,8	1 : 1,99	gelb
2 : 2,86	53,1	46,8	99,9	1 : 2,00	gelb
2 : 3,33	53,2	46,7	99,9	1 : 2,01	gelb
2 : 4,00	53,1	46,9	100,0	1 : 2,00	gelb
2 : 5,00	55,4	44,5	99,9	1 : 2,19	gelb-bräunlich
2 : 5,72	59,8	40,0	99,8	1 : 2,63	rotbraun
2 : 6,67	60,9				rotbraun
2 : 8,00	62,2				dunkelbraun

Tabelle 4b: Aceton : $\text{CCl}_4 = 3 : 2$

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	% CrO_3	%(PyH) $_2\text{O}$	ΣOxide	(PyH) $_2\text{O}:\text{CrO}_3$	Farbe
2 : 2,00	53,4	47,0	100,4	1 : 2,00	gelb
2 : 2,86	53,1	47,2	100,3	1 : 1,98	gelb
2 : 3,33	52,8	47,2	100,0	1 : 1,97	gelb
2 : 4,00	53,4	46,5	99,9	1 : 2,02	dunkelgelb
2 : 5,00	54,4	45,5	99,9	1 : 2,10	dunkelgelb
2 : 5,72	57,3	42,4	99,7	1 : 2,38	hellbraun
2 : 6,67	62,3				hellbraun
2 : 8,00	61,8				braun

Versuch 5: Änderungen in der Reaktionstemperatur

10 ml 0,45 m Monochrom(VI)säureester/ CCl_4 + 10 ml 0,45 m H_2O /Aceton + wechselnde ml 0,45 m Pyridin/ CCl_4 , mit CCl_4 auf Aceton : $\text{CCl}_4 = 1 : 2$ gebracht, Reaktionszeit 30 min, Vergleich mit 3e.

Tabelle 5a: T = 10° C.

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	52,5	47,4	99,9	1 : 1,95	gelb
2 : 2,86	52,6	47,2	99,8	1 : 1,97	gelb
2 : 3,33	51,9	46,8	98,7	1 : 1,96	gelb
2 : 4,00	52,5	47,8	100,3	1 : 1,93	gelb
2 : 5,00	54,1	41,5	95,6	1 : 2,29	braun
2 : 5,72	58,3	40,8	99,1	1 : 2,52	braun
2 : 6,67	61,7	37,9	99,6	1 : 2,87	braun
2 : 8,00	62,5	36,9	99,4	1 : 2,98	braun

Tabelle 5b: T = 0° C.

Im Ansatz	Im Ergebnis				
Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide	(PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe Ausbeute
2 : 2,00	52,5				gelb 32 mg
2 : 2,86	52,4				gelb 5 mg
2 : 3,33					gelb 1 mg
2 : 4,00	52,8				gelb 32 mg
2 : 5,00					gelb 1 mg
2 : 5,72	53,1	47,0	100,1	1 : 1,99	gelb 106 mg
2 : 6,67	53,3				gelb 45 mg
2 : 8,00	52,8				gelb 40 mg

Versuch 6: Unterschiede beim Zusammengeben der einzelnen Lösgg.

6a: 10 ml 0,45 m Ester/CCl₄ + 10 ml 0,45 m H₂O/Aceton, nach 5 min + wechselnde ml 0,45 m Pyridin/CCl₄ + CCl₄ bis Aceton : CCl₄ = 1 : 2, Reaktionszeit 30 min, T = 21° C, Vergleich mit 3e.

Tabelle 6a:

Im Ansatz	Im Ergebnis				
	Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide (PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,6	45,1	98,7	1 : 2,09	dunkelgelb
2 : 2,86	55,2	43,5	98,7	1 : 2,24	dunkelgelb
2 : 3,33	53,5	45,4	98,9	1 : 2,08	dunkelgelb
2 : 4,00	57,8	40,6	98,4	1 : 2,51	braun
2 : 5,00	60,7	37,5	98,2	1 : 2,85	braun
2 : 5,72	61,1	37,4	98,5	1 : 2,88	braun
2 : 6,67	62,5	35,7	98,2	1 : 3,08	braun
2 : 8,00	62,3	35,9	98,2	1 : 3,06	braun

6b: 10 ml 0,45 m Ester/CCl₄ + wechselnde ml 0,45 m Pyridin/CCl₄
+ 10 ml 0,45 m H₂O/Aceton + CCl₄ bis Aceton : CCl₄ = 1 : 2,
Reaktionszeit 30 min, T = 21° C, Vergleich mit 3e.

Tabelle 6b:

Im Ansatz	Im Ergebnis				
	Py:Ester	%CrO ₃	%(PyH) ₂ O	ΣOxide (PyH) ₂ O:CrO ₃	Farbe
2 : 2,00	53,1	47,1	100,2	1B: 1,99	gelb
2 : 2,86	53,1	46,8	99,9	1 : 2,00	gelb
2 : 3,33	53,0	47,0	100,0	1 : 1,99	gelb
2 : 4,00	53,1	46,9	100,0	1 : 1,99	gelb
2 : 5,00	53,2	47,0	100,2	1 : 1,99	gelb
2 : 5,72	53,2	46,8	99,8	1 : 2,01	gelb
2 : 6,67	53,2	46,7	99,9	1 : 2,01	gelb
2 : 8,00	53,3	46,7	100,0	1 : 2,01	gelb

Bei allen Fällungen von 6b trat nur 50 - 70 mg Ausbeute auf.

Versuch 7: Änderung im Pk-Wert der Base

10 ml 0,45 m Ester/ CCl_4 + 10 ml 0,9 m H_2O /Aceton + wechselnde ml 0,9 m tert-Butylamin/ CCl_4 + CCl_4 bis Aceton : CCl_4 = 1 : 2, Reaktionszeit 45 min, $T = 22^\circ \text{C}$.

Tabelle 7:

Im Ansatz	Im Ergebnis				
	tBA:Ester	% CrO_3	%(tBAH) $_2\text{O}$	ΣOxide (tBAH) $_2\text{O}:\text{CrO}_3$	Farbe
2 : 1,00		37,9	62,2	100,1	1 : 1,00 hellgelb
2 : 1,43		38,7	61,2	99,9	1 : 1,04 hellgelb
2 : 1,66		38,4	61,8	100,2	1 : 1,02 hellgelb
2 : 2,00		38,3	61,7	100,0	1 : 1,02 hellgelb
2 : 2,50		38,3	61,4	99,7	1 : 1,03 hellgelb
2 : 2,86		39,6	60,2	99,8	1 : 1,08 hellgelb
2 : 2,33		47,9	52,1	100,0	1 : 1,51 orange
2 : 4,00		49,4	50,5	99,9	1 : 1,61 orange
2 : 5,00		54,4	45,3	99,7	1 : 1,97 orange
2 : 6,66					
2 : 10,00		primär entsteht Fällung, die sich wieder löst			
2 : 20,00					

X B Synthese von Ausgangssubstanzen in wässriger Lösung für die Hydrolyse der Ester in Gegenwart von Chromaten(VI)

1) Tetramethylammoniumdichromat(VI)

Das in Wasser leicht lösliche Tetramethylammoniumdichromat(VI) ist in der Literatur beschrieben[22]. Es wurde aus Mischungen von Tetramethylammoniumjodid- und Dichromat(VI)Lösungen, die eingedampft wurden, dargestellt. Die Darstellungsmethode wurde verändert. Als Ausgangssubstanzen wurden Tetramethylammoniumbromid und Silberdichromat(VI) gewählt.

15,4 g Tetramethylammoniumbromid wurden in 100 ml Wasser gelöst und 18 g Silberdichromat(VI) zugefügt (30% Überschuß). Das Gemisch aus AgBr und $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurde abfiltriert und die Lösung des Tetramethylammoniumdichromates über NaOH im Dunkeln

im Vakuum bis fast zur Trockne eingedampft. Die orange-roten Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen.

Ausbeute: bis zu 90 % d. Th.

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(TMA) ₂ O	ΣOxide	(TMA) ₂ O:CrO ₃
	54,8						
	54,8						
M	54,8	26,88	6,86	7,81	45,96	100,8	1 : 1,96

Das dargestellte Tetramethylammoniumdichromat(VI) wurde als Ausgangssubstanz für die Hydrolyse der Chrom(VI)säureester mit Chromaten(VI) als Beispiel für ein in Nitrobenzol wenig lösliches Tetraalkylammoniumchromat(VI) verwendet. Es ist lichtempfindlich.

2) Tetra-n-butylammoniummonochromat(VI)

Das in der Literatur beschriebene Tetra-n-butylammoniummonochromat(VI)-hydrat, C₃₂H₇₂N₂CrO₄·68H₂O [28], wurde aus Tetra-n-butylammoniumbromid (dargestellt nach [29]) und Silbermonochromat(VI) dargestellt. Die Entwässerung des Hydrats schlug fehl. Daher war Tetra-n-butylammoniummonochromat(VI) für die Hydrolyse von Chrom(VI)säureestern in Gegenwart von Chromaten(VI) als Ausgangssubstanz ungeeignet.

3) Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI)

Bei der Darstellung des Tetra-n-butylammoniumdichromates(VI) ist zu beachten, daß das Dichromat(VI) nicht sehr löslich ist, so daß die Umsetzung von Ag₂Cr₂O₇ und C₁₆H₃₆NBr in relativ viel Wasser durchgeführt werden muß. Ein größerer Überschuß von Silberdichromat(VI) ist unbedingt zu vermeiden, da sonst folgende Störreaktion eintritt:

$$2C_{16}H_{36}NBr + 2Ag_2Cr_2O_7 \rightarrow 2AgBr + C_{32}H_{72}N_2Cr_3O_{10} + Ag_2CrO_4$$

denn AgBr, Ag₂CrO₄ und Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) sind schwerlöslich und fallen zusammen in breiig-ölartiger

Konsistenz aus. Die gleiche Reaktion erfolgt bei der Zugabe des Silberdichromates(VI) zu der Tetra-n-butylammoniumbromidlösung, so daß zu empfehlen ist, die Suspension nach Zusammengeben der Reaktionspartner noch mehrere Stunden zu rühren, damit das Tetra-n-butylammoniumbromid quantitativ reagiert. Da jedoch immer etwas Silberdichromat(VI) eingeschlossen bleibt, ist ein geringer Überschuß notwendig.

Außerdem muß auch die Lösung des Dichromates(VI) weitgehend im Dunkeln aufbewahrt werden, um Zersetzung zu vermeiden.

61 g Tetra-n-butylammoniumbromid wurden in zwei Liter H_2O gelöst und in kleinen Schritten unter heftigem Rühren 45 g $Ag_2Cr_2O_7$ (8,5%iger Überschuß) zugesetzt. Nach mehreren Stunden wurden die Silbersalze abgesaugt und die Lösung im Dunkeln im Vakuum über NaOH eingedampft. Nachdem die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft war, wurde das in schönen großen Kristallen auskristallisierende Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) durch Auslesen von Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) und Zersetzungsprodukten getrennt, in 1,5 l H_2O gelöst und erneut wie beschrieben eingedampft.

Die orange-roten Kristalle wurden über G1-Glasfritten abgesaugt, um ein nebenbei entstandenes schwarzes Pulver abzutrennen, das durch die Fritte lief.

Ausbeute: 41,3 g = 63 % d. Th.

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(TnBA) ₂ O	ΣOxide	(TnBA) ₂ O:CrO ₃
--	-------------------	----	----	----	------------------------	--------	--

29,0

29,0

M	29,0	53,67	10,24	4,38	69,8	98,8	1 : 2,08
---	------	-------	-------	------	------	------	----------

Das Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) ist durch Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) verunreinigt. Die Löslichkeit des Dichromates(VI) beträgt 16,23 g/l oder $8,1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

4) Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI)

Das schwerlösliche Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) wird am besten aus Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) durch Umsetzen mit CrO_3 im molaren Verhältnis 1 : 1 dargestellt.

14 g Tetra-n-butylammoniumdichromat werden in 2 l Wasser aufgelöst und 2 g CrO_3 gelöst in 500 ml Wasser zugefügt. Von ausgefallener roter Flüssigkeit (amorphes Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI)) wird abgesaugt und die Lösung im Dunkeln im Vakuum über NaOH eingedampft.

Ausbeute nach Eindampfen auf ca 500 ml Flüssigkeit:

11 g = 69 % d. Th.

Die roten Kristalle sind lichtempfindlich.

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(TnBA) ₂ O	ΣOxide	(TnBA) ₂ O:CrO ₃
	37,2	47,91	9,04	3,61			
	37,1	47,99	8,98	3,56			
M	37,2	47,95	9,01	3,59	62,5	99,7	1 : 2,98

Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) ist das erste schwerlösliche Trichromat(VI) und das erste Trichromat(VI), das sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren läßt. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt (20° C): 2,2 g/l = $7,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

5) Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI)

Bei der Darstellung des Tetra-n-butylammoniumtetrachromates(VI) in wässriger Lösung muß mit einem großen CrO_3 -Überschuß über das Verhältnis Baseoxid : CrO_3 = 1 : 4 hinaus gearbeitet werden. Die eingesetzten Lösungen dürfen jedoch nicht an CrO_3 gesättigt sein, da derartige Lösungen die Base zerstören.

Zu einer Lösung von 2,5 g CrO_3 in 10 ml H_2O werden gleichzeitig unter heftigem Rühren die Lösung von 5 g Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) in 110 ml Wasser und die Lösung von 40 g CrO_3 in 50 ml H_2O zugetropft. Nachdem die Lösungen vereinigt sind (Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI) : CrO_3 = 1 : 60), wird das als rotes Öl ausgefallene Tetra-n-butylammonium-

tetrachromat(VI) durch Reiben zur Kristallisation gebracht, danach gepulvert und noch mehrere Stunden in der Mutterlauge im Kühlschrank zur Umkristallisation belassen. Die rote Substanz wird über eine G3-Glasfritte abgesaugt und mit ca 20 ml Wasser gewaschen.

Ausbeute: 6,4 g = 100 % d. Th. bezogen auf Tetra-n-butylammoniumdichromat(VI).

	%CrO ₃	%C	%H	%N	%(TnBA) ₂ O	ΣOxide	(TnBA) ₂ O:CrO ₃
--	-------------------	----	----	----	------------------------	--------	--

43,8

43,8

M	43,8	43,02	8,21	3,28	56,0	99,8	1 : 3,92
---	------	-------	------	------	------	------	----------

Die Substanz ist stark lichtempfindlich. Es empfiehlt sich, sie im Kühlschrank aufzubewahren. Eine Löslichkeit in Wasser kann nicht angegeben werden, da als Bodenkörper Tetra-n-butylammoniumtrichromat(VI) verbleibt und daher die Löslichkeit von der Masse des Bodenkörpers abhängt.

6) Höhere Polychromate(VI) aus wässriger Lösung

Ein Tetra-n-butylammoniumpentachromat(VI) konnte aus wässriger Lösung trotz umfangreicher Versuche nicht isoliert werden. Eine derartige Verbindung könnte nur bei höherer CrO₃-Konzentration entstehen. Die oxidative Zerstörung des Tetra-n-butylammoniumkations nimmt jedoch zu, je stärker die CrO₃-Konzentration ist. Bei sämtlichen Versuchen fiel nur Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI) oder das Kation wurde zerstört.

XI. Zusammenfassung

- 1) Außer dem Monochrom(VI)säureester existieren noch Ester der Di- und der Trichrom(VI)säure. Polychrom(VI)säureesterlösungen lassen sich in Gegenwart von Wasser aus Monochrom(VI)-säureesterlösungen durch Zugabe von CrO_3 darstellen.
- 2) Organische Lösungsmittel insbesondere Aceton und Nitrobenzol eignen sich zur Darstellung von Mono- und Polychromaten(VI).
- 3) Die Chrom(VI)säureester lassen sich direkt mit Basen aber auch mit Chromaten(VI) bei Anwesenheit von Wasser hydrolysieren.
- 4) Bei der Hydrolyse der drei Estertypen stellt sich ein Mehrphasengleichgewicht zwischen festen Chromaten(VI) und der Lösung ein. Die Gleichgewichtseinstellung geht beim Monochrom(VI)säureester im alkalischen sehr langsam, im sauren Medium schneller vor sich. Bei den Polychrom(VI)säureestern stellt sich das Gleichgewicht sehr schnell ein. Eine Abhängigkeit vom Medium ist nicht zu beobachten.
- 5) Der Kondensationsgrad der Hydrolyseprodukte hängt vom Verhältnis Base : Cr(VI) im Ansatz sowie vom Pk-Wert der Base ab. Er wird ferner durch die Löslichkeit der entstandenen Chromate(VI) im organischen System bestimmt.
- 6) Es konnte eine Reihe von Vorschriften für die Darstellung von verschiedenen Chromaten(VI) verschiedener Basen angegeben werden. Es wurden die folgenden Chromate(VI) im organischen Lösungsmittel dargestellt: tert-Butylammoniummonochromat(VI), tert-Butylammoniumdichromat(VI), Pyridiniumdichromat(VI), Chinoliniumdichromat(VI), Acridiniumdichromat(VI), Pyrazoliumdichromat(VI), tert-Butylammoniumtrichromat(VI), Pyridiniumtrichromat(VI), Chinoliniumtrichromat(VI), Acridiniumtrichromat(VI), Tetramethylammoniumtrichromat(VI) und Tetra-n-butylammoniumtetrachromat(VI).

- 7) Mit dem aus Wasser dargestellten Tetra-n-butylammonium-trichromat(VI) wurde zum ersten Mal der Typ eines schwer-löslichen Trichromates(VI), das sich aus Wasser unzersetzt mit Trichromat(VI) als Bodenkörper umkristallisieren läßt, dargestellt.
- 8) Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß mit noch größeren Kationen als den in dieser Arbeit verwendeten sowohl im organischen als auch im wässrigen Medium ein Pentachromat(VI) darstellbar ist.

XII. Literaturverzeichnis

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr. 52
Chrom, Teil B, 8. Auflage, Weinheim/Bergstr. 1962
- [2] E. D. Seiter, Thesis, Rutgers Univ. New Brunswick, N. J.
1957, Diss. Abstr. 17, 2171 [1957]
- [3] O. Glemser, W. Holtje u. M. Stockburger
Z. Naturforsch. 23b, 1137 - 1144 [1968]
- [4] H. L. Kraus, Angew. Chem. 70, 502 [1958]
- [5] H. Wienhaus, Ber. 47, 322 [1914]
- [6] Beckmann, Ann. 250, 322 [1889]
- [7] M. Gomberg, Ber. 35, 2397 [1902]
- [8] H. H. Zeiss u. C. N. Matthews,
J. Am. Chem. Soc. 78, 1694-8 [1956]
- [9] A. Leo u. F. H. Westheimer,
J. Am. Chem. Soc. 74, 4383 [1952]
- [10] Interpreted Infrared Spectra Vol. 2 S. 222
- [11] Chemiker Kalender, Springer Verlag Göttingen 1956
- [12] Mattes, Habilitation, Münster 1970
- [13] Landolt-Börnstein, 5. Auflage, 3. Ergänzungsband,
1. Teil, S. 667
- [14] H. Wienhaus, Ber. 56, 1648 [1923]
- [15] H. H. Zeiss u. D. A. Pease jr,
J. Am. Chem. Soc. 78, 3182-8 [1956]
- [16] Klages, Lehrbuch d. org. Chemie, I Band 2. Hälfte,
S. 540, Verlag Walter de Gruyter Co, Berlin 1953
- [17] Handbook of Chemistry and Physics 49th Edition
1968 - 1969, D 87
- [18] Landolt-Börnstein, 6. Auflage, II. Band, 7. Teil
Elektrische Eigenschaften II, S. 907
- [19] C. Girard, L L'Hôte, C. r. 104, 1725-7 [1887]
- [20] E. Jäger, G. Krüss, Ber. 22, 2028-54 [1889]
- [21] S. H. C. Briggs, Z. anorg. Ch. 56 246-60 [1908]

- [22] T. Hiortdahl, Forti Vidensk-Selsk Christiana 1879
Nr. 12, S. 1 - 2
- [23] W. H. Hartford, R. L. Costa, P. E. Moore,
J. Am. Chem. Soc. 74, 4454 [1952]
- [24] J. Knop u. V. Kubelkova-Knopová,
Z. analyt. Chemie 122, 183 [1941]
- [25] L. Čerrený, J. Němcová, A. Hrbek,
Korose a Ochrana Materjalu 2, 1 - 6 [1958]
- [26] H. Lux, Praktikum d. quantitativen anorganischen Analyse,
Verlag J. F. Bergmann, München 1959
- [27] C. Bertin, Analytica chim. Acta Amsterdam 7, 105 [1952]
- [28] R. McMullan, G. A. Jeffrey,
J. chem. Phys. 31, 1231-4 [1959]
- [29] M. Sadek, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. 72, 301 [1950]

Diese Arbeit wurde von Mai 1967 bis November 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. J. Fuchs für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und für viele Anregungen danken.

Für die finanzielle Unterstützung durch die Verleihung eines Stipendiums sei dem Stipendienfond der Chemischen Industrie gedankt.

Lebenslauf

Am 28. Februar 1942 wurde ich, Werner Jürgen Behr, in Berlin geboren. Nach dem Besuch verschiedener Schulen bestand ich am 20. 2. 1961 an einer Internatsschule in Berlin-Reinickendorf (Schulfarm Insel Scharfenberg) das Abitur.

Nach der Immatrikulation im Sommersemester 1961 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie auf und legte am 21. 2. 1964 die Diplomvorprüfung und am 3. 4. 1967 die Diplomhauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit "Über neue Komplexverbindungen zwischen Molybdänsäure und Perjodsäure" fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr an. Seit Mai 1967 arbeite ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs an der vorliegenden Dissertation.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten:

Bischoff, Broser, Fuchs, Funk, Gnichtel, Honerjäger, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Manecke, Mehnert, Richter, Riemschneider, Schenk, Schulze, Überreiter, Vetter und Wiesenberger.

Seit November 1968 bin ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin als Hilfsassistent und seit Februar 1969 als wissenschaftlicher Assistent tätig.

